

PAT-NO: JP410106624A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10106624 A

TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: April 24, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NEGORO, MASAYUKI

TSUKAHARA, JIRO

ISHIZUKA, HIROSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUJI PHOTO FILM CO LTD

N/A

APPL-NO: JP08251960

APPL-DATE: September 24, 1996

INT-CL (IPC): H01M010/40, H01M004/02, H01M004/58

ABSTRACT:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a large discharging capacity and an enhanced high- charging-discharging cycle characteristic by containing one kind of specific compound in a battery.

**SOLUTION:** At least one kind of compound represented by the general formula (a), in which an unsaturated bond adjoins to a hetero atom, is contained in a battery. In the general formula, X is either oxygen, sulfur, or nitrogen, atom, and when X is either oxygen or sulfur atom (n) is 0, and, when it is nitrogen atom, (n) is 1. Also, R<SP>1</SP> to R<SP>5</SP> may be the same or different and are hydrogen atom, halogen atom, or various groups. Each of the groups. when it can be substituted, may be substituted with a substituent. Also, R<SP>1</SP> to R<SP>5</SP> may form a ring by bonding to one another, and the ring may have a substituent. Thus, at least one kind of compound in which an unsaturated bond adjoins to the hetero atom is contained in the battery, whereby the charge-discharge cycle characteristic can be enhanced without damaging the high capacity of the battery.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-106624

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月24日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A

Z

4/02

4/02

D

4/58

4/58

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平8-251960

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月24日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 根来 雅之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 塚原 次郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 石塚 弘

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量で、良好な充放電サイクル特性を有する高容量非水電解液二次電池を提供する。

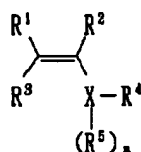
【解決手段】 酸化物を主体とする負極材料、正極材料、リチウム塩を含む非水電解液からなる非水電解液二次電池であって、ビニレンカーボネート化合物を電池内に含有していることを特徴とする非水電解液二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極と負極、リチウム塩を含む非水電解液、セパレーターから成る非水電解液二次電池に於いて、電池内に少なくとも1種の一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

一般式(1)

【化1】



式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は互いに同一でも異なってもよく、各々水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、オキシカルボニルアミノ基、オキシスルホニルアミノ基、ウレイド基、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基またはスルファモイル基、カルボン酸基またはその塩、スルホン酸基またはその塩、ホスホン酸基またはその塩、複素環基が挙げられる。なお、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は互いに結合して環を形成してもよく、この環は置換基を有してもよい。Xは酸素、硫黄、窒素原子のいずれかを表す。nは0または1の整数を表す。

【請求項2】 一般式(1)で表される化合物中のXが酸素原子である請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 一般式(1)で表される化合物が不飽和環状炭酸エステルである請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 該非水電解液に少なくとも1種の一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 該非水電解液に少なくとも1種含まれる一般式(1)で表される化合物の含有量が、電解液に含有される支持塩に対して0.001重量%から10重量%であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】 請求項5に記載の支持塩が、少なくとも $LiBF_4$ 及び/又は $LiPF_6$ であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項7】 該負極が周期表1、2、13、14、15族原子から選ばれる三種以上の原子を含む、主として非晶質カルコゲン化合物及び/または非晶質酸化物から

なる負極材料からなることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項8】 該負極材料の少なくとも一種が、一般式(2)で示されることを特徴とする請求項7に記載の非水電解液二次電池。

$M^1 M^2 p M^4 q M^6 r$  一般式(2)

(式中、 $M^1$ 、 $M^2$ は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sbから選ばれる少なくとも一種、 $M^4$ はLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種、 $M^6$ はO、S、Teから選ばれる少なくとも一種、p、qは各々0.001～10、rは1.00～50の数字を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、充放電サイクル特性に優れた高容量非水電解液二次電池に関するものであり、負極材料が主として非晶質カルコゲン化合物及び、または非晶質酸化物である放電容量の大きな非水電解液二次電池の充放電サイクル寿命等の充放電特性の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】非水電解液二次電池用負極材料としては、リチウム金属やリチウム合金が代表的であるが、それらを用いると充放電中にリチウム金属が樹枝状に成長したいわゆるデンドライトが発生し、内部ショートの原因あるいはデンドライト自体の持つ高い活性のため、発火などの危険をはらんでいた。これに対し、リチウムを可逆的に挿入・放出可能な焼成炭素質材料が実用化されるようになってきた。この炭素質材料の欠点は、密度が比較的小さいため、体積当たりの容量が低いこと、及びそれ自体が導電性を持つので、過充電や急速充電の際に炭素質材料の上にリチウム金属が析出する場合があることである。

【0003】上記欠点を改良する目的で平均放電電圧が3～3.6V級の高放電電位を持つ非水電解液二次電池を達成するものとしては、負極材料にSn、V、Si、B、Zrなどの酸化物、及び、それらの複合酸化物を用いることが提案されている(特開平5-174818、同6-60867、同6-275267、同6-325765、同6-338324、EP-615296)。これらSn、V、Si、B、Zrなどの酸化物、及び、それらの複合酸化物は、ある種のリチウムを含む遷移金属化合物の正極と組み合わせることにより、平均放電電圧が3～3.6V級で放電容量が大きく、又、実用領域でのデンドライト発生がほとんどなく極めて安全性が高い非水電解液二次電池を与えるが、さらなる充放電サイクル特性の向上が望まれていた。

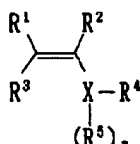
【0004】一方、非水二次電池の充放電サイクル特性を電解液の組成を変更することにより改良しようとする試みが行われ、例えば特開平4-169075号には、

電解液溶媒として不飽和環状炭酸エステルを用いることが提案されている。しかしながらこれらの技術を用いても、負極材料にリチウム金属やリチウム合金、炭素材料を用いた場合には、高放電容量と優れたサイクル特性の両立できるレベルには至っていない。

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、放電容量が大きく、優れた充放電サイクル特性を有する非水電解液二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解液、セパレーターから成る非水電解液二次電池に於いて、少なくとも１種の一般式（１）で表される化合物を含有することを特徴とする非水電解液二次電池によって達成された。

【化2】

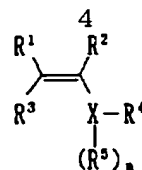


【0008】式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は互いに同一でも異なってもよく、各々水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、オキシカルボニルアミノ基、オキシルホニルアミノ基、ウレイド基、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシルホニル基またはスルファモイル基、カルボン酸基またはその塩、スルホン酸基またはその塩、ホスホン酸基またはその塩、複素環基が挙げられる。なお、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は互いに結合して環を形成してもよく、この環は置換基を有してもよい。Xは酸素、硫黄、窒素原子のいずれかを表す。

【発明の実施の形態】本発明の好ましい形態を以下に掲げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極と負極、リチウム塩を含む非水電解液、セパレータから成る非水電解液二次電池に於いて、電池内に少なくとも1種の一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【化3】



【0011】式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は互いに同一でも異なってもよく、各々水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、オキシカルボニルアミノ基、オキシルホニルアミノ基、ウレイド基、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシルホニル基またはスルファモイル基、カルボン酸基またはその塩、スルホン酸基またはその塩、ホスホン酸基またはその塩、複素環基が挙げられる。なお、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は互いに結合して環を形成してもよく、この環は置換基を有してもよい。Xは酸素、硫黄、窒素原子のいずれかを表す。nは0または1の整数を表す。

(2) 一般式(1)で表される化合物中のXが酸素原子である項1に記載の非水電解液二次電池。

(3) 一般式(1)で表される化合物が不飽和環状炭酸エステルである項1に記載の非水電解液二次電池。

(4) 該非水電解液に少なくとも1種の一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする項1に記載の非水電解液二次電池。

(5) 該非水電解液に少なくとも1種含まれる一般式(1)で表される化合物の含有量が、電解液に含有される支持塩に対して0.001重量%から10重量%であることを特徴とする項1に記載の非水電解液二次電池。

(6) 項5に記載の支持塩が、少なくとも $\text{LiBF}_4$ 及び/又は $\text{LiPF}_6$ であることを特徴とする非水電解液二次電池。

(7) 該負極が周期表1、2、13、14、15族原子から選ばれる三種以上の原子を含む、主として非晶質カルコゲン化合物及び／または非晶質酸化物からなる負極材料からなることを特徴とする項1～6のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

(8) 該負極材料の少なくとも一種が、一般式(2)で示されることを特徴とする項7に記載の非水電解液二次電池。

$M^1 M^2 p M^4 q M^5 r$  一般式(2)

(式中、 $M^1$ 、 $M^2$ は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sbから選ばれる少なくとも一種、 $M^4$ はLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種、 $M^6$ はO、S、Teから選ばれる少なくとも一種、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ は0または1であり、 $p+q+r=1$ を満たす)。

5

ら選ばれる少なくとも一種、p、qは各々0.001~10、rは1.00~50の数字を表す。)

【0012】本発明においては、電池内に少なくとも1種のヘテロ原子に不飽和結合が隣接する化合物を含有せしめることにより、非水電解液二次電池の高容量を損なうことなく充放電サイクル特性を向上させることができる。

【0013】以下一般式(1)の化合物について詳しく説明する。一般式(1)においてXは酸素、硫黄、窒素原子のいずれかを表す。Xが酸素原子あるいは硫黄原子の場合nは0であり、Xが窒素原子の場合nは1である。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は互いに同一でも異なってもよく、各々水素原子、アルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、ドデシル)シクロアルキル基(例えば、シクロプロピル、シクロヘキシル)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ)、アルケニル基(例えば、ビニル、アリル、シクロヘキセニル)、アルキニル基(例えば、エチニル、2-プロペニル、ヘキサデシニル)、アラルキル基(例えば、ベンジル、ジフェニルメチル、ナフチルメチル)、アリール基(例えば、フェニル、ナフチル、アンスリル)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ2-フェノキシオクチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、スルホニルオキシ基(例えば、メタンス

6

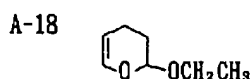
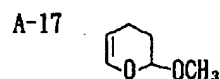
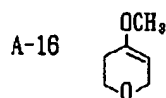
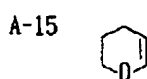
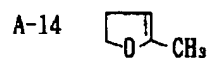
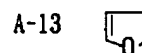
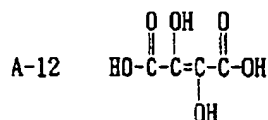
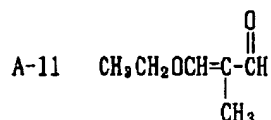
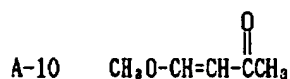
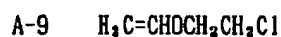
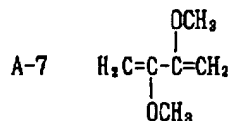
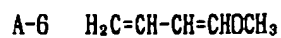
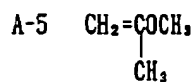
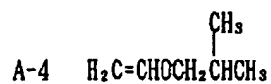
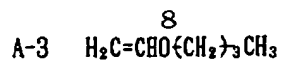
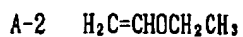
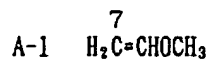
ルホニルオキシ、ベンゼンスルホニルオキシ)、アミノ基、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ)、アリールアミノ基(例えば、フェニルアミノ)、カルボンアミド基(例えば、アセチルアミノ、プロパノイルアミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド)、オキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ)、オキシスルホニルアミノ基(例えば、エトキシスルホニルアミノ)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド)、アシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、ピバロイル)、オキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N-ベンジルカルバモイル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、ベンゼンスルホニル)、スルフィニル基(例えば、メタンスルフィニル)、オキシスルホニル基(例えば、メトキシスルホニル)またはスルファモイル基(N-エチルスルファモイル)、カルボン酸基またはその塩、スルホン酸基またはその塩、ホスホン酸基またはその塩、複素環基が挙げられる。なお、本明細書における各基は、特に断りのない限り、置換可能な場合、置換基で置換されてもよい。また、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は互いに結合して環を形成してもよく、この環は置換基を有してもよい。以下に本発明化合物の具体例を示すが、本発明の範囲はこれらにのみ限定されるものではない。

【0014】

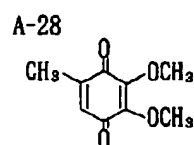
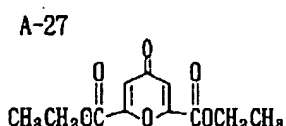
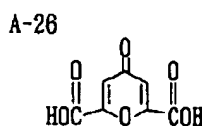
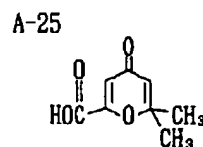
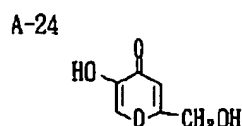
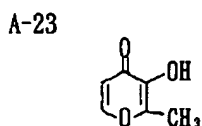
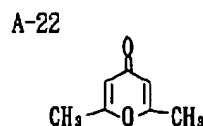
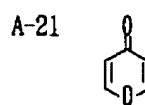
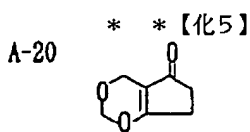
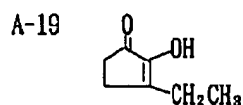
【化4】

(5)

特開平10-106624



【0015】



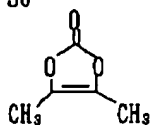
【0016】

\* \* 【化6】

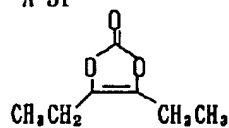
A-29



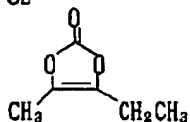
A-30



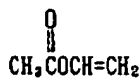
A-31



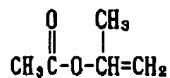
A-32



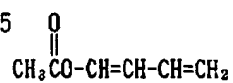
A-33



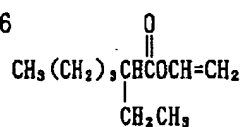
A-34



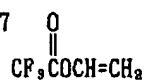
A-35



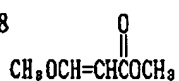
A-36



A-37



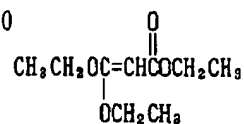
A-38



A-39



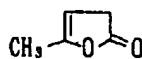
A-40



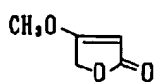
【0017】

※30※ 【化7】

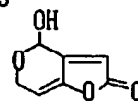
A-41



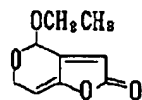
A-42



A-43



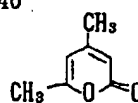
A-44



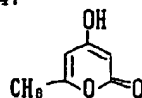
A-45



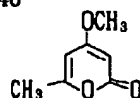
A-46



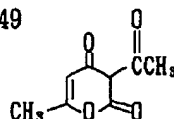
A-47



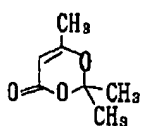
A-48



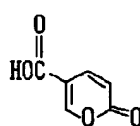
A-49



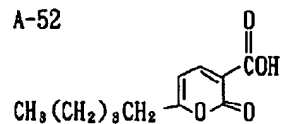
A-50



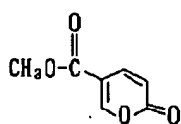
A-51



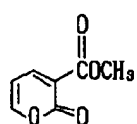
A-52



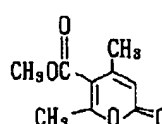
A-53



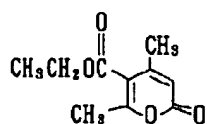
A-54



A-55



A-56

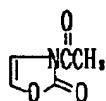


【0018】

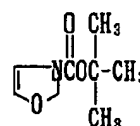
A-57



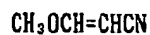
A-58



A-59



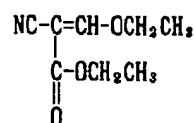
A-60



A-61



A-62



【0019】

※50※【化9】

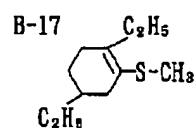
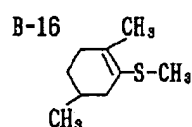
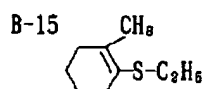
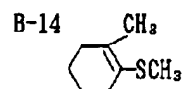
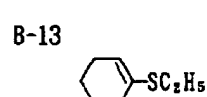
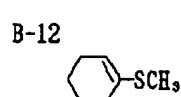
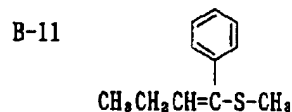
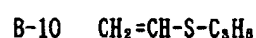
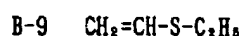
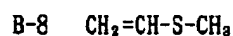
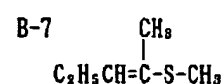
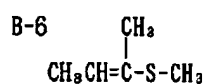
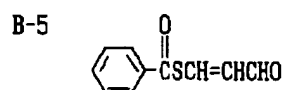
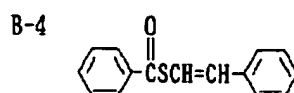
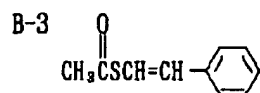
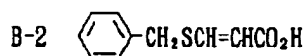
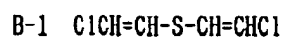


(8)

特開平10-106624

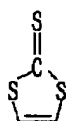
13

14

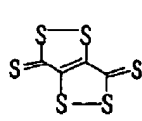


【0020】

B-18

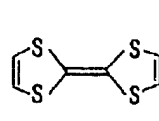


B-19

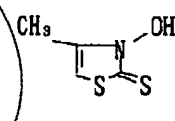


\* \* 【化10】

B-20



B-21



【0021】

\* \* 【化11】

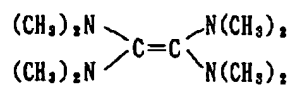
(9)

特開平10-106624

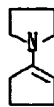
15

16

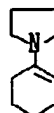
C-1



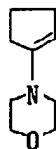
C-2



C-3



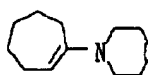
C-4



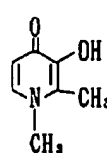
C-5



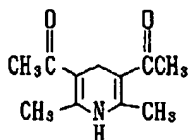
C-6



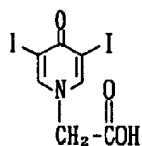
C-7



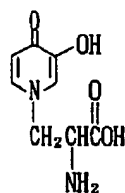
C-8



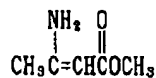
C-9



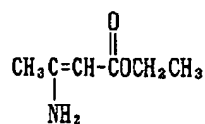
C-10



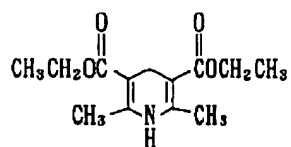
C-11



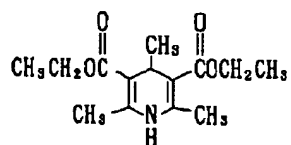
C-12



C-13



C-14

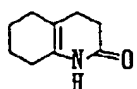


【0022】

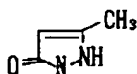
\* \* 【化12】

17

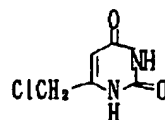
C-15



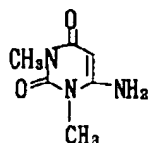
C-16



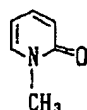
C-17



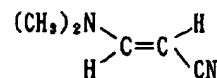
C-18



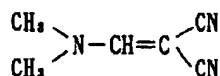
C-19



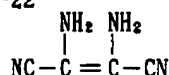
C-20



C-21



C-22



【0023】本発明の一般式(1)の化合物は電池内のいずれに含有されていてもよい。好ましくは、電極活物質内あるいは電解液内である。電極に含有される場合、一般式(1)の化合物の含有量は、電極の活物質に対し、0.01重量%から5重量%が好ましく、0.1重量%から2重量%が更に好ましい。電解液に含有される場合、一般式(1)の化合物の含有量は、電解液溶媒に対し、0.0001から0.1モル/lが好ましく、0.001から0.1モル/lが更に好ましい。電解液に含有される支持塩に対する一般式(1)の化合物の含有量としては、0.001重量%から10重量%が好ましく、0.01重量%〜5重量%が更に好ましい。

【0024】電解液は、一般に、溶媒と、その溶媒に溶解する支持塩から構成され、リチウム塩(アニオンとリチウムカチオン)が好ましい。本発明で使用する電解液の溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、ジオキサン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリウム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルホンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。なかでは、カーボネート系の溶媒が好ましく、環状カーボネート及び/または非環状カーボネートを含ませたものが好ましい。環状カーボネートとしてはエチレンカーボネート、プロピレンカ

\*カーボネートを好ましい。また、非環状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートを含ませることが好ましい。本発明で使用するこれらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロポランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどのLi塩を上げることが出来、これらの一種または二種以上を混合して使用することができる。なかでも $\text{LiBF}_4$ 及び/あるいは $\text{LiPF}_6$ を溶解したものが好ましい。支持塩の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2〜3モルが好ましい。本発明で使用する電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した電解液に $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ および/あるいは $\text{LiPF}_6$ を含む電解液が好ましい。特にエチレンカーボネートと、ジエチルカーボネート及び又はジメチルカーボネートとの混合溶媒に、 $\text{LiBF}_4$ および/または $\text{LiPF}_6$ を含ませた電解液が好ましい。これら電解液を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。

【0025】以下、本発明の非水電解液二次電池を作るための他の材料と製造方法について詳述する。本発明の非水電解液二次電池に用いられる正・負極は、正極合剤あるいは負極合剤を集電体上に塗設して作ることが出来る。正極あるいは負極合剤には、それぞれ正極活物質あるいは負極材料のほか、それぞれに導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。

【0026】本発明で用いられる負極材料は、電池組み込み時に主として非晶質であることが好ましい。ここで言う主として非晶質とはCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法で2 $\theta$ 値で20°から40°に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは2 $\theta$ 値で40°以上70°以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、2 $\theta$ 値で20°以上40°以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有さないことである。

【0027】本発明で用いられる負極材料は下記一般式(2)で表されることが好ましい。

$M^1 M^2 p M^4 q M^6 r$  一般式(2)

式中、 $M^1$ 、 $M^2$ は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sbから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはSi、Ge、Sn、P、B、Alであり、特に好ましくはSi、Sn、P、B、Alである。 $M^4$ はLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはK、Cs、Mg、Caで、特に好ましくはCs、Mgである。 $M^6$ はO、S、Teから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはO、Sであり、特に好ましくはOである。 $p$ 、 $q$ は各々0.001~10であり、好ましくは0.01~5であり、特に好ましくは0.01~2である。 $r$ は1.00~50であり、好ましくは1.00~26であり、特に好ましくは1.02~6である。 $M^1$ 、 $M^2$ の価数は特に限定されることなく、単独価数であっても、各価数の混合物であっても良い。また $M^1$ 、 $M^2$ 、 $M^4$ の比は $M^2$ および $M^4$ が $M^1$ に対して0.001~10モル当量の範囲において連続的に変化させることができ、それに応じ $M^6$ の量(一般式(1)において、 $r$ の値)も連続的に変化する。

【0028】上記に挙げた化合物の中でも、本発明においては $M^1$ がSnである場合が好ましく、一般式(3)で表される。

$Sn M^3 p M^5 q M^7 r$  一般式(3)

式中、 $M^3$ はSi、Ge、Pb、P、B、Alから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはSi、Ge、P、B、Alであり、特に好ましくはSi、P、B、Alである。 $M^5$ はLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはCs、Mgで、特に好ましくはMgである。 $M^7$ はO、Sから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはOである。 $p$ 、 $q$ は各々0.001~10であり、好ましくは0.01~5であり、さらに好ましくは0.01~1.5であり、特に好ましくは0.7~1.5である。 $r$ は1.00~50であり、好ましくは1.00~26であり、特に好ましくは1.02~6である。

【0029】本発明の負極材料の例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

$SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}O_{3.65}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Na_{0.2}O_{3.7}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.3}P_{0.5}Rb_{0.2}O_{3.4}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.1}O_{3.65}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Ge_{0.05}O_{3.85}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Mg_{0.1}Ge_{0.02}O_{3.83}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}O_{3.2}$ 、 $SnAl_{0.3}B_{0.5}P_{0.2}O_{2.7}$ 、 $SnAl_{0.3}B_{0.5}P_{0.2}O_{2.7}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.3}Ba_{0.08}Mg_{0.08}O_{3.28}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.08}O_{3.28}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}O_{3.6}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}O_{3.7}$ 。

【0030】 $SnAl_{0.5}B_{0.4}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.65}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Li_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.05}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.05}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.03}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.05}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.03}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.65}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.03}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.1}O_{3.05}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.2}O_3$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.06}O_{3.07}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.14}O_{3.03}$ 、 $SnPBa_{0.08}O_{3.58}$ 、 $SnPK_{0.1}O_{3.55}$ 、 $SnPK_{0.05}Mg_{0.05}O_{3.58}$ 、 $SnPCs_{0.1}O_{3.55}$ 、 $SnPBa_{0.08}F_{0.08}O_{3.54}$ 、 $SnPK_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.55}$ 、 $SnPK_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.53}$ 、 $SnPCs_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.55}$ 、 $SnPCs_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.53}$ 。

【0031】 $Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}F_{0.08}O_{3.54}$ 、 $Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Li_{0.1}K_{0.1}Ba_{0.1}F_{0.1}O_{3.65}$ 、 $Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.08}O_{3.34}$ 、 $Sn_{1.1}Al_{0.4}PCs_{0.05}O_{4.23}$ 、 $Sn_{1.1}Al_{0.4}PK_{0.05}O_{4.23}$ 、 $Sn_{1.2}Al_{0.5}B_{0.3}P_{0.4}Cs_{0.2}O_{3.5}$ 、 $Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}O_{3.68}$ 、 $Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}F_{0.08}O_{3.64}$ 、 $Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Mg_{0.04}Ba_{0.04}O_{3.68}$ 、 $Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.3}P_{0.5}Ba_{0.08}O_{3.68}$ 、 $Sn_{1.3}Al_{0.3}B_{0.3}P_{0.4}Na_{0.2}O_{3.3}$ 、 $Sn_{1.3}Al_{0.2}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.2}O_{3.4}$ 、 $Sn_{1.3}Al_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.2}O_{3.6}$ 、 $Sn_{1.4}Al_{0.4}PK_{0.2}O_{4.6}$ 、 $Sn_{1.4}Al_{0.2}Ba_{0.2}PK_{0.2}O_{4.6}$ 、 $Sn_{1.4}Al_{0.4}Ba_{0.2}PK_{0.2}Ba_{0.1}F_{0.2}O_{4.9}$ 、 $Sn_{1.4}Al_{0.4}PK_{0.3}O_{4.65}$ 、 $Sn_{1.5}Al_{0.2}PK_{0.2}O_{4.4}$ 、 $Sn_{1.5}Al_{0.4}PK_{0.1}O_{4.65}$ 、 $Sn_{1.5}Al_{0.4}PCs_{0.05}O_{4.63}$ 、 $Sn_{1.5}Al_{0.4}PCs_{0.05}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{4.63}$ 。

【0032】 $SnSi_{0.5}Al_{0.1}B_{0.2}P_{0.1}Ca$

21

0.4 O<sub>3.1</sub>、SnSi<sub>0.4</sub>Al<sub>0.2</sub>B<sub>0.4</sub>O<sub>2.7</sub>、SnSi<sub>0.5</sub>Al<sub>0.2</sub>B<sub>0.1</sub>P<sub>0.1</sub>Mg<sub>0.1</sub>O<sub>2.8</sub>、SnSi<sub>0.6</sub>Al<sub>0.2</sub>B<sub>0.2</sub>O<sub>2.8</sub>、SnSi<sub>0.5</sub>Al<sub>0.3</sub>B<sub>0.4</sub>P<sub>0.2</sub>O<sub>3.55</sub>、SnSi<sub>0.5</sub>Al<sub>0.3</sub>B<sub>0.4</sub>P<sub>0.5</sub>O<sub>4.30</sub>、SnSi<sub>0.6</sub>Al<sub>0.1</sub>B<sub>0.1</sub>P<sub>0.3</sub>O<sub>3.25</sub>、SnSi<sub>0.6</sub>Al<sub>0.1</sub>B<sub>0.1</sub>P<sub>0.1</sub>Ba<sub>0.2</sub>O<sub>2.95</sub>、SnSi<sub>0.6</sub>Al<sub>0.1</sub>B<sub>0.1</sub>P<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.2</sub>O<sub>2.95</sub>、SnSi<sub>0.6</sub>Al<sub>0.4</sub>B<sub>0.2</sub>Mg<sub>0.1</sub>O<sub>3.2</sub>、SnSi<sub>0.6</sub>Al<sub>0.1</sub>B<sub>0.3</sub>P<sub>0.1</sub>O<sub>3.05</sub>、SnSi<sub>0.6</sub>Al<sub>0.2</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>2.7</sub>、SnSi<sub>0.6</sub>Al<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.2</sub>O<sub>2.7</sub>、SnSi<sub>0.6</sub>Al<sub>0.2</sub>P<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>、SnSi<sub>0.6</sub>B<sub>0.2</sub>P<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>、SnSi<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub>、SnSi<sub>0.8</sub>Al<sub>0.3</sub>B<sub>0.2</sub>P<sub>0.2</sub>O<sub>3.85</sub>、SnSi<sub>0.8</sub>B<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub>、SnSi<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>O<sub>2.8</sub>、SnSi<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>2.8</sub>、SnSi<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>O<sub>2.8</sub>、SnSi<sub>0.8</sub>P<sub>0.2</sub>O<sub>3.1</sub>。

【0033】Sn<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.3</sub>B<sub>0.4</sub>P<sub>0.4</sub>Ca<sub>0.1</sub>Rb<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>、Sn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.3</sub>B<sub>0.4</sub>P<sub>0.4</sub>Ca<sub>0.1</sub>Rb<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>、Sn<sub>0.8</sub>Pb<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.1</sub>P<sub>0.9</sub>O<sub>3.35</sub>、Sn<sub>0.3</sub>Ge<sub>0.7</sub>Ba<sub>0.1</sub>P<sub>0.9</sub>O<sub>3.35</sub>、Sn<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>Mg<sub>0.1</sub>P<sub>0.9</sub>O<sub>3.35</sub>、Sn<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.1</sub>P<sub>0.9</sub>O<sub>3.35</sub>、Sn<sub>0.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.1</sub>P<sub>0.9</sub>O<sub>3.35</sub>、Sn<sub>0.2</sub>Ge<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.1</sub>P<sub>0.9</sub>O<sub>3.35</sub>。

【0034】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

【0035】本発明の負極材料へは電池を組み立てる前及び／または電池組立後に電池内でリチウムイオンを挿入できる。挿入量は、リチウムの析出電位に近似するまででよいが、例えば、負極材料当たり50～700モル%が好ましいが、特に、100～600モル%が好ましい。その放出量は挿入量に対して多いほど好ましい。軽金属の挿入方法は、電気化学的、化学的、熱的方法が好ましい。電気化学的方法は、正極活物質に含まれる軽金属を電気化学的に挿入する方法や軽金属あるいはその合金から直接電気化学的に挿入する方法が好ましい。化学的方法は、軽金属との混合、接触あるいは、有機金属、例えば、ブチルリチウム等と反応させる方法がある。電気化学的方法、化学的方法が好ましい。

【0036】本発明においては、以上示したような一般式（2）、（3）で示される化合物を主として負極材料として用いることにより、より充放電サイクル特性の優れた、かつ高い放電電圧、高容量で安全性が高く、高電流特性が優れた非水電解液二次電池を得ることができる。本発明において、特に優れた効果を得ることができるのはSnを含有し且つSnの価数が2価で存在する化合物を負極材料として用いることである。Snの価数は化学滴定操作によって求めることができる。例えばPhys

22

65頁に記載の方法で分析することができる。また、Snの固体核磁気共鳴（NMR）測定によるナイトシフトから決定することも可能である。例えば、幅広測定において金属Sn（0価のSn）はSn（CH<sub>3</sub>）<sub>4</sub>に対して7000ppm付近と極端に低磁場にピークが出現するのに対し、SnO（＝2価）では100ppm付近、SnO<sub>2</sub>（＝4価）では－600ppm付近に出現する。このように同じ配位子を有する場合ナイトシフトが中心金属であるSnの価数に大きく依存するので、<sup>119</sup>Sn-NMR測定で求められたピーク位置で価数の決定が可能となる。本発明の負極材料に各種化合物を含ませることができる。例えば、遷移金属（Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、ランタノイド系金属、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg）や周期表17族元素（F、Cl）を含ませることができる。また電子伝導性をあげる各種化合物（例えば、Sb、In、Nbの化合物）のドーパントを含んでもよい。添加する化合物の量は0～20モル%が好ましい。

【0037】本発明における一般式（2）（3）で示される酸化物を主体とする複合酸化物の合成法は焼成法、溶液法いずれの方法も採用することができる。例えば焼成法について詳細に説明するとM<sup>1</sup>化合物、M<sup>2</sup>化合物とM<sup>4</sup>化合物（M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sb、M<sup>4</sup>はMg、Ca、Sr、Ba）を混合し、焼成せしめればよい。Sn化合物としてはたとえばSnO、SnO<sub>2</sub>、Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Sn<sub>7</sub>O<sub>13</sub>・H<sub>2</sub>O、Sn<sub>8</sub>O<sub>15</sub>、水酸化第一錫、オキシ水酸化第二錫、亜錫酸、碲酸第一錫、磷酸第一錫、オルト錫酸、メタ錫酸、パラ錫酸、弗化第一錫、弗化第二錫、塩化第一錫、塩化第二錫、ピロリン酸第一錫、リン化錫、硫化第一錫、硫化第二錫、等を挙げることができる。Si化合物としてはたとえばSiO<sub>2</sub>、SiO、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン等の有機珪素化合物、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のアルコキシシラン化合物、トリクロロハイドロシラン等のハイドロシラン化合物を挙げることができる。Ge化合物としてはたとえばGeO<sub>2</sub>、GeO、ゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド等のアルコキシゲルマニウム化合物等を挙げることができる。Pb化合物としてはたとえばPbO<sub>2</sub>、PbO、Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、硝酸鉛、炭酸鉛、蟻酸鉛、酢酸鉛、四酢酸鉛、酒石酸鉛、鉛ジエトキシド、鉛ジ（イソプロポキシド）等を挙げることができる。P化合物としてはたとえば五酸化リン、オキシ塩化リン、五塩化リン、三塩化リン、三臭化リン、トリメチルリン酸、トリエチルリン酸、トリプロピルリン酸、ピロリン酸第一錫、リン酸ホウ素等を挙げることができる。B化合物としてはたとえば三二酸化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、

炭化ホウ素、ほう酸、ほう酸トリメチル、ほう酸トリエチル、ほう酸トリプロピル、ほう酸トリブチル、リン化ホウ素、リン酸ホウ素等を挙げることができる。A1化合物としてはたとえば酸化アルミニウム( $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ)、ケイ酸アルミニウム、アルミニウムトリイソプロポキシド、亜テルル酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ホウ化アルミニウム、リン化アルミニウム、リン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、ほう酸アルミニウム、硫化アルミニウム、硫酸アルミニウム、ホウ化アルミニウム等を挙げることができる。Sb化合物としてはたとえば三酸化二アンチモン、トリフェニルアンチモン等を挙げることができる。

【0038】Mg、Ca、Sr、Ba化合物としては、各々の酸化塩、水酸化塩、炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、アルミニウム化合物等を挙げることができる。

【0039】焼成条件としては、昇温速度として昇温速度毎分4℃以上2000℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは6℃以上2000℃以下である。とくに好ましくは10℃以上2000℃以下であり、かつ焼成温度としては250℃以上1500℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは350℃以上1500℃以下であり、とくに好ましくは500℃以上1500℃以下であり、かつ焼成時間としては0.01時間以上100時間以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5時間以上70時間以下であり、とくに好ましくは1時間以上20時間以下であり、かつ降温速度としては毎分2℃以上107℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは4℃以上107℃以下であり、とくに好ましくは6℃以上107℃以下であり、特に好ましくは10℃以上107℃以下である。本発明における昇温速度とは「焼成温度(℃表示)の50%」から「焼成温度(℃表示)の80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明における降温速度とは「焼成温度(℃表示)の80%」から「焼成温度(℃表示)の50%」に達するまでの温度降下の平均速度である。降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセッシング(技報堂出版 1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマスプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善 1991)172頁記載の単ローラー法、双ローラー法を用いて冷却してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0040】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、ア

ルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。

【0041】本発明で用いられる一般式(2)(3)で示される化合物の平均粒子サイズは0.1~60 $\mu\text{m}$ が好ましく、1.0~30 $\mu\text{m}$ が特に好ましく、2.0~20 $\mu\text{m}$ がさらに好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことが出来る。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機、水ひなどを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

【0042】本発明で用いられるより好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極材料としては、リチウム化合物/遷移金属化合物(ここで遷移金属とは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種)の合計のモル比が0.3~2.2になるように混合して合成することが好ましい。本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極材料としては、リチウム化合物/遷移金属化合物(ここで遷移金属とは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる少なくとも1種)の合計のモル比が0.3~2.2になるように混合して合成することが好ましい。本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極材料とは、 $\text{Li}_x\text{QO}_y$ (ここでQは主として、その少なくとも一種がCo、Mn、Ni、V、Feを含む遷移金属)、 $x=0.2\sim1.2$ 、 $y=1.4\sim3$ であることが好ましい。Qとしては遷移金属以外にAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量は遷移金属に対して0~30モル%が好ましい。

【0043】本発明で用いられるさらに好ましいリチウム含有金属酸化物正極材料としては、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-a}\text{Ni}_a\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-b}\text{V}_b\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-b}\text{Fe}_b\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ (ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.6\sim1.96$ 、 $z=2.01\sim2.3$ )があげられる。本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極材料としては、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-a}\text{Ni}_a\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-b}\text{V}_b\text{O}_2$ (ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.01\sim2.3$ )があげられる。ここで、上記のx値は、充放電開始

前の値であり、充放電により増減する。

【0044】本発明で使用出来る導電性の炭素化合物としては、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。具体例としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石油コークス、石炭コークス、セルロース類、糖類、メソフェーズピッチ等の高温焼成体、気相成長黒鉛等の人工黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ファーンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフェーズピッチ、ボリアセン等をあげることが出来る。これらの中では、グラファイトやカーボンブラックが好ましい。炭素系以外の導電剤として、金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスキー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物等を単独またはこれらの混合物を必要に応じて含ませることが出来る。

【0045】導電剤の合剤層への添加量は、負極材料または正極材料に対し6〜50重量%であることが好ましく、特に6〜30重量%であることが好ましい。カーボンや黒鉛では、6〜20重量%であることが特に好ましい。

【0046】本発明で用いる電極合剤を保持するための結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーを一種またはこれらの混合物を用いることが出来る。好ましい結着剤としては、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸Na、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPPDM)、スルホン化EPPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセタート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオ

キシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンションを挙げることが出来る。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。これらの粒子サイズは0.05 $\mu$ m〜5 $\mu$ mが好ましい。これらの結着剤は単独または混合して用いることが出来る。その結着剤の添加量は、少ないと電極合剤の保持力・凝集力が弱くまたサイクル性が悪く、多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位重量あたりの容量が減少し、さらに導電性が低下し、容量は減少する。結着剤の添加量は、特に限定されないが、1〜30重量%が好ましく、特に2〜10重量%が好ましい。

【0047】本発明の負極合剤または正極合剤ペーストの調整は、水系で行うことが好ましい。合剤ペーストの調整は、まず活物質および導電剤を混合し、結着剤(樹脂粉体のサスペンションまたはエマルジョン(ラテックス)状のもの)および水を加えて混練混合し、引続いて、ミキサー、ホモジナイザー、ディゾルバー、プラネタリミキサー、ペイントシェイカー、サンドミル等の攪拌混合機、分散機で分散して行うことが出来る。調整された正極活物質や負極活物質の合剤ペーストは、集電体の上に塗布(コート)、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布は種々の方法で行うことが出来るが、例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイーズ法を挙げることが出来る。ブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1〜100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤ペーストの液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることが出来る。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、塗布層の厚みは、乾燥後圧縮された状態で、1〜2000 $\mu$ mが特に好ましい。

【0048】ペレットやシートの水分除去のための乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができ、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせで用いることが出来る。温度は80〜350℃の範囲が好ましく、特に100〜250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解液ではそれぞれ500ppm以下にすることが充放電サイクル性の点で好ましい。

【0049】シート状の電極合剤の圧縮は、一般に採用されているプレス方法を用いることが出来るが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、10kg/cm<sup>2</sup>〜3t/cm<sup>2</sup>

m<sup>2</sup> が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1～50m/分が好ましい。プレス温度は、室温～200℃が好ましい。

【0050】本発明で利用できる正極及び負極の支持体即ち集電体は、材質として、正極にはアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、負極には銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、形態としては、箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、金網である。特に、正極にはアルミニウム箔、負極には銅箔が好ましい。

【0051】本発明で利用できるセパレータは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜であれば良く、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン、ガラス繊維、アルミナ繊維が用いられ、形態として、不織布、織布、微孔性フィルムが用いられる。特に、材質として、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンとポリエチレンの混合体、ポリプロピレンとテフロン<sup>®</sup>の混合体、ポリエチレンとテフロン<sup>®</sup>の混合体が好ましく、形態として微孔性フィルムであるものが好ましい。特に、孔径が0.01～1μm、厚みが5～50μmの微孔性フィルムが好ましい。

【0052】電池の形状はボタン、コイン、シート、シリンダー、角などのいずれにも適用できる。電池は、ペレット、シート状あるいはセパレーターと共に巻回した電極を電池缶に挿入し、缶と電極を電気的に接続し、電解液を注入し封口して形成する。この時、安全弁を封口板として用いることができる。更に電池の安全性を保証するためにPTC素子を用いるのが好ましい。

【0053】本発明で利用できる有底電池外装缶は材質としてニッケルメッキを施した鉄鋼板、ステンレス鋼板(SUS304、SUS304L、SUS304N、SUS316、SUS316L、SUS430、SUS444等)、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板(同上)、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、銅であり、形状として、真円形筒状、楕円形筒状、正方形筒状、長方形筒状である。特に、外装缶が負極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施した鉄鋼板が好ましく、外装缶が正極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、アルミニウムまたはその合金が好ましい。

【0054】該シート状の合剤電極は、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電気的に接続し、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子等が用いられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板

亀裂方法を利用することが出来る。また、充電機に過充電や過放電対策を組み込んだ回路を具備させても良い。

【0055】電解液は、全量を1回で注入してもよいが、2段階以上に分けて行うことが好ましい。2段階以上に分けて注入する場合、それぞれの液は同じ組成でも、違う組成(例えば、非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入した後、前記溶媒より粘度の高い非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入)でも良い。また、電解液の注入時間の短縮等のために、電池缶を減圧(好ましくは500～1000torr、より好ましくは400～100torr)したり、電池缶に遠心力や超音波をかけることを行ってもよい。

【0056】缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることが出来る。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウム等の金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法(例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接)を用いることが出来る。封口用シール剤は、アスファルト等の従来から知られている化合物や混合物を用いることが出来る。

【0057】本発明で利用できるガスケットは、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマーが好ましく、特にプロピレン主体のポリマーが好ましい。さらに、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマーであることが好ましい。

【0058】本発明の電池は必要に応じて外装材で被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、金属フィルム、紙、布、塗料、プラスチックケース等がある。また、外装の少なくとも一部に熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしても良い。本発明の電池は必要に応じて複数本を直列及び/または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには正温度係数抵抗体、温度ヒューズ、ヒューズ及び/または電流遮断素子等の安全素子の他、安全回路(各電池及び/または組電池全体の電圧、温度、電流等をモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有する回路)を設けても良い。また電池パックには、組電池全体の正極及び負極端子以外に、各電池の正極及び負極端子、組電池全体及び各電池の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子等を外部端子として設けることもできる。また電池パックには、電圧変換回路(DC-DCコンバータ等)を内蔵しても良い。また各電池の接続は、リード板を溶接することで固定しても良いし、ソケット等で容易に着脱できるように固定しても良い。さらには、電池パックに電池残存容量、充電の有無、使用回数等の表示機能を設けても良い。

【0059】本発明の電池は様々な機器に使用される。



特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動ミキサー、自動車等に使用されることが好ましい。

#### 【0060】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

#### 【0061】実施例-1

〔正極合剤ペーストの作成例〕正極活物質； $\text{LiCoO}_2$ （炭酸リチウムと四酸化三コバルトと3：2のモル比で混合したものをアルミナするつばにいれ、空气中、毎分2℃で750℃に昇温し4時間仮焼した後、さらに毎分2℃の速度で900℃に昇温しその温度で8時間焼成し解砕したもの。中心粒子サイズ5μm、洗浄品50gを100mlの水に分散した時の分散液の電導度は0.6mS/m、pHは10.1、窒素吸着法による比表面積は0.42m<sup>2</sup>/g）を200gとアセチレンブラック10gとを、ホモジナイザーで混合し、続いて結着剤として2-エチルヘキシルアクリレートとアクリル酸とアクリロニトリルの共重合体の水分散物（固形分濃度50重量%）を8g、濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液を60gを加え混練混合し、さらに水を50gを加え、ホモジナイザーで攪拌混合し、正極合剤ペーストを作成した。

〔負極合剤ペーストの作成例〕負極活物質； $\text{SnGe}_{0.1}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.58}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.35}$ （一酸化錫6.7g、ピロリン酸錫10.3g、三酸化二硼素1.7g、炭酸カリウム0.7g、酸化マグネシウム0.4g、二酸化ゲルマニウム1.0gを乾式混合し、アルミナ製するつばに入れ、アルゴン雰囲気下15℃/分で1000℃まで昇温し、1100℃で12時間焼成した後、10℃/分で室温にまで降温し焼成炉より取り出したものを集め、ジェットミルで粉砕したもの、平均粒径4.5μm、CuKα線を用いたX線回折法において2θ値で28°付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、2θ値で40°以上70°以下には結晶性の回折線は見られなかった。）を200g、導電剤（人造黒鉛）30gとホモジナイザーで混合し、さらに結着剤として濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液50g、ポリフッ化ビニリデン10gとを加え混合したものと水を30g加えさらに混練混合し、負極合剤ペーストを作成した。

〔正極および負極電極シートの作成〕上記で作成した正極合剤ペーストをブレードコーターで厚さ30μmのアルミニウム箔集電体の両面に、塗布量400g/m<sup>2</sup>、圧縮後のシートの厚みが280μmになるように塗布し、乾燥した後、ローラープレス機で圧縮成型し所定の

大きさに裁断し、帯状の正極シートを作成した。さらにドライボックス（露点；-50℃以下の乾燥空気）中で遠赤外線ヒーターにて充分脱水乾燥し、正極シートを作成した。同様に、負極合剤ペーストを20μmの銅箔集電体に塗布し、上記正極シート作成と同様の方法で、塗布量70g/m<sup>2</sup>、圧縮後のシートの厚みが90μmである負極シートを作成した。

〔電解液調整例〕アルゴン雰囲気下で、200ccの細口のポリプロピレン容器に65.3gの炭酸ジエチルをいれ、これに液温が30℃を越えないように注意しながら、22.2gの炭酸エチレンを少量ずつ溶解した。次に、0.4gの $\text{LiBF}_4$ 、12.1gの $\text{LiPF}_6$ を液温が30℃を越えないように注意しながら、それぞれ順番に、上記ポリプロピレン容器に少量ずつ溶解した。得られた電解液は比重1.135で無色透明の液体であった。水分は18ppm（京都電子製 商品名MKC-210型カールフィsher水分測定装置で測定）、遊離酸分は24ppm（ブロムチモールブルーを指示薬とし、0.1規定NaOH水溶液を用いて中和滴定して測定）であった。さらにこの電解液に表1～5に記載の化合物を所定濃度になるようにそれぞれ溶解させ電解液を調整した。

〔シリンダー電池の作成例〕正極シート、微孔性ポリプロピレンフィルム製セパレーター、負極シートおよびセパレーターの順に積層し、これを渦巻き状に巻回した。この巻回体を負極端子を兼ねるニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶に収納した。さらに電解液として表1に記載の添加剤を加えた電解液を電池缶内に注入した。正極端子を有する電池蓋をガasketを介してか

しめて円筒型電池を作成した。

【0062】このようにして試料電池101～114を作成した。

【0063】〔比較例1〕実施例1と同様の方法で、添加剤を加えていない電解液を使用して円筒型電池を作成した。

〔比較例2～4〕酸化物系負極活物質に変え、炭素系活物質（黒鉛粉末）を用い前記負極シートの作成と同様の方法で負極シートを作成し、表1の電解液をそれぞれ使用して円筒型電池を作成した。

【0064】上記の方法で作成した電池について、電流密度5mA/cm<sup>2</sup>、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧2.8Vの条件で充放電し、放電容量およびサイクル寿命を求めた。それぞれの電池の容量（Wh）の比、およびサイクル性（充放電1回目に対する300回目容量の割合）を表1に示す。

#### 【0065】

表1 実験結果その1

試料	添加剤	添加濃度(mL/リットル)	初期容量	サイクル性(%)
101	A-8	0.01	0.99	83
102	A-15	0.001	1.00	82
103	A-15	0.01	0.98	83
104	A-15	0.05	0.97	82
105	A-29	0.01	0.98	83
106	A-29	0.001	1.0	83
107	A-29	0.01	0.98	82
108	A-30	0.01	0.97	81
109	A-31	0.01	0.99	82
110	A-32	0.01	0.98	81
111	A-45	0.01	0.97	83
112	B-10	0.01	0.98	82
113	B-18	0.01	0.98	84
114	B-20	0.01	0.97	83
115	C-2	0.01	0.98	82
113	C-6	0.01	0.98	84
114	C-19	0.01	0.97	83
比較例1	無し	0	1.0	70
比較例2	無し	0	0.80	76
比較例3	A-15	0.01	0.82	82
比較例4	A-29	0.01	0.82	82
比較例5	A-29	0.0001	1.0	71
比較例6	A-29	1.0	0.78	69

## 【0066】実施例-2

添加剤の添加を電解液から正極活物質に変更した以外は実施例-1を繰り返し同様の結果を得た。

## 【0067】実施例-3

負極合剤上に負極材料1gあたり120mgのリチウム金属箔を短冊状に貼り付け電氣的に接触させたことと、正極合剤の塗布量を片面で240g/m<sup>2</sup>にした以外は実施例-1と2を繰り返し同様の結果を得た。

【0068】本発明の酸化物系負極活物質を使用した電池は、炭素系負極活物質を使用した電池に対し、容量が大きく、さらに本発明の化合物を含有する電池はサイクル性が向上しており、向上率は炭素系負極活物質を用いたものよりも大きい。

## 【0069】

【発明の効果】本発明の化合物を用いることにより、優れた充放電特性を有しさらには充放電繰り返しによる放電容量の劣化の少ない非水電解液二次電池を得ることが\*

\*できる。

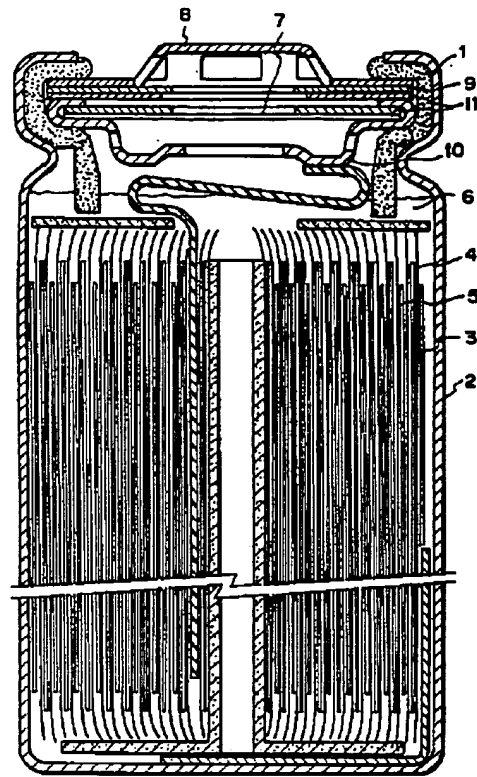
## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例に使用したシリンダー型電池の断面図を示す。

## 【符合の説明】

- 1 ポリプロピレン製ガスケット
- 2 負極端子を兼ねる負極缶(電池缶)
- 3 セパレーター
- 4 負極シート
- 5 正極シート
- 6 非水電解液
- 7 防爆弁体
- 8 正極端子を兼ねる正極キャップ
- 9 PTC素子
- 10 内部フタ体
- 11 リング

【図1】



**Disclaimer:**

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the NCIP, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 04:01:38 JST 08/29/2006

Dictionary: Last updated 08/25/2006 / Priority: 1. Chemistry / 2. Natural sciences / 3. Mechanical engineering

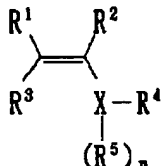
## FULL CONTENTS

### [Claim(s)]

[Claim 1] The nonaqueous electrolyte secondary battery characterized by containing the compound expressed with at least one sort of general formulas (1) in a cell in the nonaqueous electrolyte containing the positive electrode, the negative electrode, and lithium salt which include reversibly the material in which occlusion discharge is possible for lithium, and the nonaqueous electrolyte secondary battery which consists of a separator.

### General formula (1)

#### [Chemical formula 1]



Among a formula, R1, R2, R3, R4, and R5 may be mutually the same, or may differ. Respectively A hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl machine, an alkoxy group, an alkenyl machine, An alkynyl group, an aralkyl machine, an aryl group, a halogen atom, a cyano group, A nitro group, a hydroxy group, a formyl group, an aryloxy group, an alkylthio group, An aryl thio machine, an acyloxy group, a sulfonyloxy machine, an amino group, An alkylamino group, an arylamino machine, a carvone amide group, a sulfonamide machine, An oxy-carbonyl-amino machine, an oxy-sulfonylamino machine, an ureido machine, An acyl group, an oxy-carbonyl group, a carbamoyl group, a sulfonyl group, a sulfinyl group, an oxy-sulfonyl group or a sulfamoyl group, a carboxylic acid group or its salt, a sulfonic group or its salt, a phosphonic acid group or its salt, and a heterocyclic machine are mentioned. In addition, it may combine with each other, R1, R2, R3, R4, and R5 may form a ring, and this ring may have a substituent. X expresses oxygen, sulfur, or a nitrogen atom. n expresses the integer of 0 or 1.

[Claim 2] The nonaqueous electrolyte secondary battery according to claim 1 whose X in the compound expressed with a general formula (1) is an oxygen atom.

[Claim 3] The nonaqueous electrolyte secondary battery according to claim 1 whose compound expressed with a general formula (1) is unsaturation cyclic carbonate.

[Claim 4] The nonaqueous electrolyte secondary battery according to claim 1 characterized by containing the compound expressed with at least one sort of general formulas (1) to this nonaqueous electrolyte.

[Claim 5] The nonaqueous electrolyte secondary battery according to claim 1 characterized by being 10 weight % from 0.001 weight % to the supporting electrolyte which the content of a compound expressed with the general formula (1) contained in this nonaqueous electrolyte at least one sort contains in an electrolyte.

[Claim 6] The nonaqueous electrolyte secondary battery characterized by supporting electrolytes according to claim 5 being  $\text{LiBF}_4$  and/or  $\text{LiPF}_6$  at least.

[Claim 7] The nonaqueous electrolyte secondary battery according to claim 1 to 6 characterized by \*\*\*\*\* containing three or more sorts of atoms with which this negative electrode is chosen from a periodic table 1, 2, 13, 14, and 15 group atom which consists of a negative electrode material which mainly consists of an amorphous chalcogen compound and/or an amorphous oxide.

[Claim 8] The nonaqueous electrolyte secondary battery according to claim 7 characterized by the thing of this negative electrode material for which a kind is shown by the general formula (2) at least.

M1M2pM4qM 6r General formula (2)

M1 and M2 are different from each other among a formula -- Si, germanium, Sn, Pb, P, B, and aluminum -- it is chosen out of Sb -- a kind and M4 [ at least ] are chosen from Li, Na, K, Rb, Cs, and Mg, Ca, Sr and Ba -- a kind and M6 [ at least ] are chosen from O, S, and Te -- at least, a kind, p, and q express each 0.001-10, and r expresses the number of 1.00-50.

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention is a thing about the high capacity nonaqueous electrolyte secondary battery excellent in the charge-and-discharge cycle characteristic -- a negative electrode material -- mainly -- an amorphous chalcogen compound -- and -- or it is related with improvement of charge-and-discharge characteristics, such as a charge-and-discharge core life of a nonaqueous electrolyte secondary battery with big discharge capacity which is an amorphous oxide.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although a lithium metal and a lithium alloy are typical as a negative electrode material for nonaqueous electrolyte secondary batteries Since it was the high activity which what is called a dendrite the lithium metal grew up to be arborescent generates, and the cause of internal short-circuit or the dendrite itself has during charge and discharge when they are used, danger, such as ignition, had been entailed. On the other hand, the calcination carbonaceous material in which intercalation and discharge are possible has come to be reversibly put in practical use in lithium. Since the density is comparatively small and the capacity per volume being low and itself have conductivity, the fault of this carbonaceous material is that a lithium metal may deposit on a carbonaceous material in the case of an overcharge or boost charge.

[0003] As what attains a nonaqueous electrolyte secondary battery with the high discharge potential whose average discharge potential is 3-3.6V class in order to improve the above-mentioned fault Using oxides, such as Sn, V, Si, B, and Zr, and those multiple oxides for a negative electrode material is proposed (JP,5-

174818,A, this 6- 60867, this 6- 275267, this 6- 325765, this 6- 338324, EP-615296). [ oxides, such as these / Sn /, V, Si, B, and Zr, and those multiple oxides ] Although discharge capacity has large average discharge potential at 3-3.6V class, and there is almost no dendrite development in a practical use field and a nonaqueous electrolyte secondary battery with very high safety is given by combining with the positive electrode of the transition metal compound containing a certain kind of lithium Improvement in the further charge-and-discharge cycle characteristic was desired.

[0004] The attempt which is, on the other hand, going to improve the charge-and-discharge cycle characteristic of a nonaqueous secondary battery by changing the presentation of an electrolyte being performed, for example, using unsaturation cyclic carbonate for JP,H4-169075,A as an electrolyte solvent is proposed. However, even if it uses such technology, when a lithium metal, a lithium alloy, and a carbon material are used for a negative electrode material, it has not resulted in the level with which high discharge capacity and the outstanding cycle characteristic are compatible.

[0005]

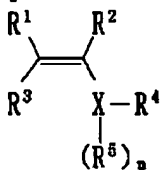
[Problem to be solved by the invention] The technical problem of this invention has large discharge capacity, and there is in offering the nonaqueous electrolyte secondary battery which has the outstanding charge-and-discharge cycle characteristic.

[0006]

[Means for solving problem] The positive electrode and negative electrode where the technical problem of this invention includes reversibly the material in which occlusion discharge is possible for lithium, It was attained by the nonaqueous electrolyte secondary battery characterized by containing the compound expressed with at least one sort of general formulas (1) in the nonaqueous electrolyte containing lithium salt and the nonaqueous electrolyte secondary battery which consists of a separator.

[0007]

[Chemical formula 2]



[0008] Among a formula, R1, R2, R3, R4, and R5 may be mutually the same, or may differ. Respectively A hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl machine, an alkoxy group, an alkenyl machine, An alkynyl group, an aralkyl machine, an aryl group, a halogen atom, a cyano group, A nitro group, a hydroxy group, a formyl group, an aryloxy group, an alkylthio group, An aryl thio machine, an acyloxy group, a sulfonyloxy machine, an amino group, An alkylamino group, an arylamino machine, a carvone amide group, a sulfonamide machine, An oxy-carbonyl-amino machine, an oxy-sulfonylamino machine, an ureido machine, An acyl group, an oxy-carbonyl group, a carbamoyl group, a sulfonyl group, a sulfinyl group, an oxy-sulfonyl group or a sulfamoyl group, a carboxylic acid group or its salt, a sulfonic group or its salt, a phosphonic acid group or its salt, and a heterocyclic machine are mentioned. In addition, it may combine with each other, R1, R2, R3, R4, and R5 may form a ring, and this ring may have a substituent. X expresses oxygen, sulfur, or a nitrogen atom.

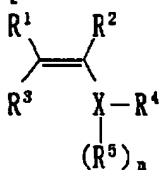
[0009]

[Mode for carrying out the invention] Although the desirable form of this invention is lifted below, this invention is not limited to these.

(1) The nonaqueous electrolyte secondary battery characterized by containing the compound expressed with at least one sort of general formulas (1) in a cell in the nonaqueous electrolyte containing the positive electrode, the negative electrode, and lithium salt which include reversibly the material in which occlusion discharge is possible for lithium, and the nonaqueous electrolyte secondary battery which consists of a separator.

[0010]

[Chemical formula 3]



[0011] Among a formula, R1, R2, R3, R4, and R5 may be mutually the same, or may differ. Respectively A hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl machine, an alkoxy group, an alkenyl machine, An alkynyl group, an aralkyl machine, an aryl group, a halogen atom, a cyano group, A nitro group, a hydroxy group, a formyl group, an aryloxy group, an alkylthio group, An aryl thio machine, an acyloxy group, a sulfonyloxy machine, an amino group, An alkylamino group, an arylamino machine, a carvone amide group, a sulfonamide machine, An oxy-carbonyl-amino machine, an oxy-sulfonylamino machine, an ureido machine, An acyl group, an oxy-carbonyl group, a carbamoyl group, a sulfonyl group, a sulfinyl group, an oxy-sulfonyl group or a sulfamoyl group, a carboxylic acid group or its salt, a sulfonic group or its salt, a phosphonic acid group or its salt, and a heterocyclic machine are mentioned. In addition, it may combine with each other, R1, R2, R3, R4, and R5 may form a ring, and this ring may have a substituent. X expresses oxygen, sulfur, or a nitrogen atom. n expresses the integer of 0 or 1.

(2) A nonaqueous electrolyte secondary battery given in the term 1 whose X in the compound expressed with a general formula (1) is an oxygen atom.

(3) A nonaqueous electrolyte secondary battery given in the term 1 whose compound expressed with a general formula (1) is unsaturation cyclic carbonate.

(4) A nonaqueous electrolyte secondary battery given in the term 1 characterized by containing the compound expressed with at least one sort of general formulas (1) to this nonaqueous electrolyte.

(5) A nonaqueous electrolyte secondary battery given in the term 1 characterized by being 10 weight % from 0.001 weight % to the supporting electrolyte which the content of a compound expressed with the general formula (1) contained in this nonaqueous electrolyte at least one sort contains in an electrolyte.

(6) The nonaqueous electrolyte secondary battery characterized by supporting electrolytes given in a term 5 being LiBF4 and/or LiPF6 at least.

(7) A nonaqueous electrolyte secondary battery given in either of the terms 1-6 characterized by \*\*\*\*\* which consists of a negative electrode material which mainly consists of an amorphous chalcogen compound and/or an amorphous oxide containing three or more sorts of atoms with which this negative electrode is

chosen from a periodic table 1, 2, 13, 14, and 15 group atom.

(8) A nonaqueous electrolyte secondary battery given in the term 7 characterized by the thing of this negative electrode material for which a kind is shown by the general formula (2) at least.

M1M2pM4qM 6r General formula (2)

M1 and M2 are different from each other among a formula -- Si, germanium, Sn, Pb, P, B, and aluminum -- it is chosen out of Sb -- a kind and M4 [ at least ] are chosen from Li, Na, K, Rb, Cs, and Mg, Ca, Sr and Ba -- a kind and M6 [ at least ] are chosen from O, S, and Te -- at least, a kind, p, and q express each 0.001-10, and r expresses the number of 1.00-50.

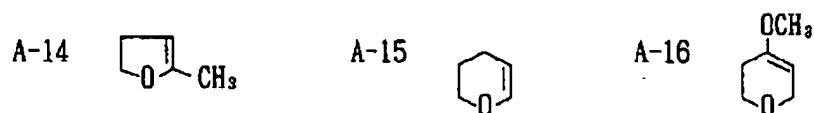
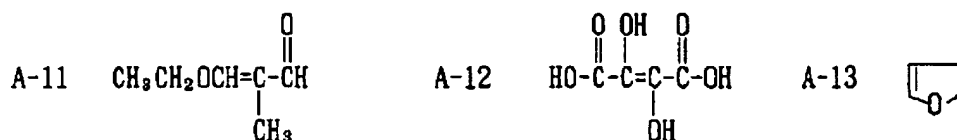
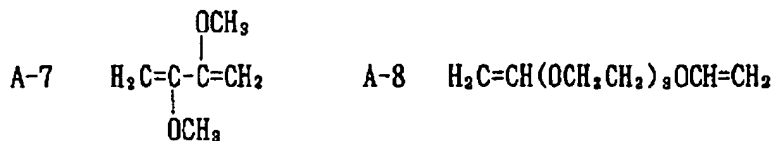
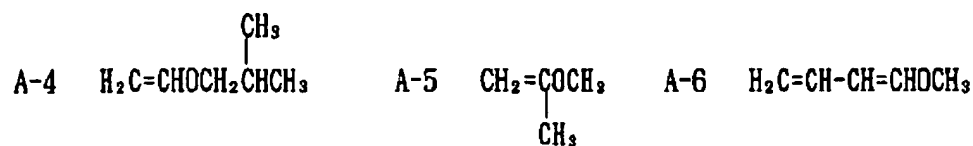
[0012] In this invention, a charge-and-discharge cycle characteristic can be raised by making the compound with which an unsaturated bond adjoins at least one sort of hetero atoms in a cell contain, without spoiling the high capacity of a nonaqueous electrolyte secondary battery.

[0013] The compound of a general formula (1) is explained in detail below. In a general formula (1), X expresses oxygen, sulfur, or a nitrogen atom. When X is an oxygen atom or a sulfur atom, n is 0, and n is 1 when X is a nitrogen atom. R1, R2, R3, R4, and R5 may be mutually the same, or may differ. Respectively A hydrogen atom, an alkyl group (for example, methyl, ethyl, propyl, dodecyl) cycloalkyl machine (For example, cyclo propyl and cyclohexyl), an alkoxy group (For example, methoxy and ethoxy \*\*2-methoxyethoxy), an alkenyl machine (For example, vinyl, an allyl compound and cyclohexenyl), an alkynyl group (For example, ethynyl, 2-propenyl and hexa decinyl), an aralkyl machine (For example, benzyl, diphenyl methyl and naphthyl methyl), an aryl group (For example, a phenyl, naphthyl and anthryl), a halogen atom (For example, a chlorine atom, a bromine atom and a fluorine atom), a cyano group, a nitro group, A hydroxy group, a formyl group, an aryloxy group (for example, phenoxy), An alkylthio group (for example, methyl thio, octylthio 2-phenoxy octylthio), An aryl thio machine (for example, phenylthio), an acyloxy group (For example, acetoxyl), a sulfonyloxy machine (for example, methane sulfonyloxy, benzene sulfonyloxy), an amino group, an alkylamino group (for example, methylamino, butylamino), an arylamino machine (for example, phenylamino), A carvone amide group (for example, acetylamino, propanoyl amino), A sulfonamide machine (for example, methanesulfon amide, benzenesulfonamide), An oxy-carbonyl-amino machine (for example, methoxycarbonylamino), An oxy-sulfonylamino machine (for example, ethoxy sulfonylamino), An ureido machine (for example, phenyl ureido, methyl ureido), an acyl group (For example, acetyl, benzoyl and pivaloyl), an oxy-carbonyl group (for example, methoxycarbonyl) and a carbamoyl group (for example, N-ethyl carbamoyl --) N-benzyl carbamoyl and a sulfonyl group (for example, a methane sulfonyl --) Benzenesulphonyl, a sulfinyl group (for example, methane sulfinyl), An oxy-sulfonyl group (for example, methoxy sulfonyl) or a sulfamoyl group (N-ethyl sulfamoyl), a carboxylic acid group or its salt, a sulfonic group or its salt, a phosphonic acid group or its salt, and a heterocyclic machine are mentioned. In addition, especially, as long as there is no notice, each group in this Description may be replaced by a substituent, when replaceable. Moreover, it may combine with each other, R1, R2, R3, R4, and R5 may form a ring, and this ring may have a substituent. Although the example of this invention compound is shown below, the ranges of this invention are not these things limited to seeing.

[0014]

[Chemical formula 4]

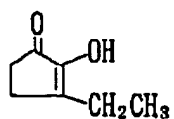




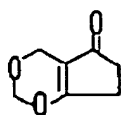
[0015]

[Chemical formula 5]

A-19



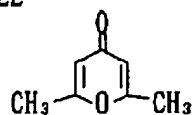
A-20



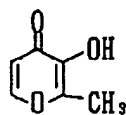
A-21



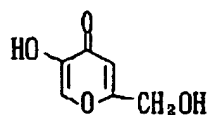
A-22



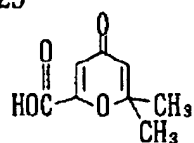
A-23



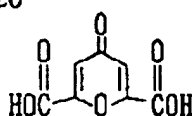
A-24



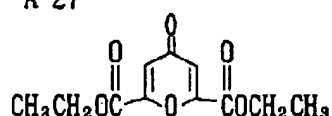
A-25



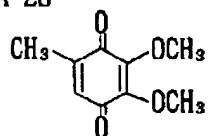
A-26



A-27



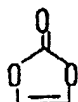
A-28



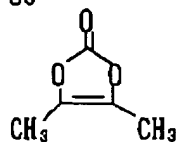
[0016]

[Chemical formula 6]

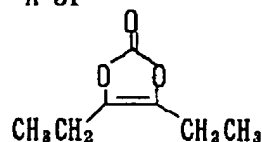
A-29



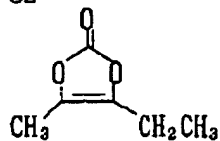
A-30



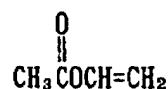
A-31



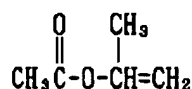
A-32



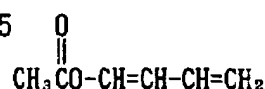
A-33



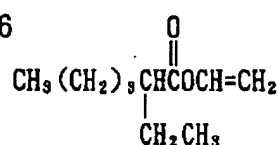
A-34



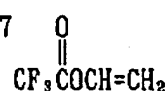
A-35



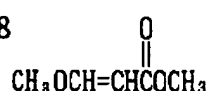
A-36



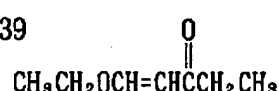
A-37



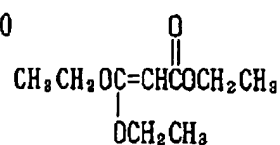
A-38



A-39



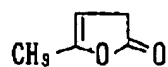
A-40



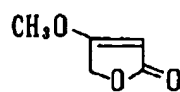
[0017]

[Chemical formula 7]

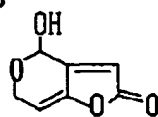
A-41



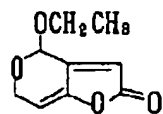
A-42



A-43



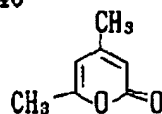
A-44



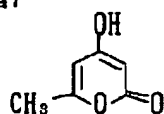
A-45



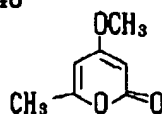
A-46



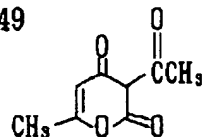
A-47



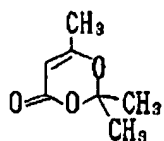
A-48



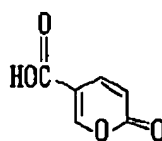
A-49



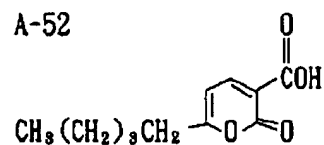
A-50



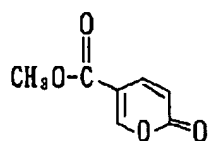
A-51



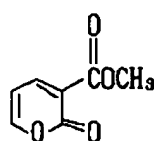
A-52



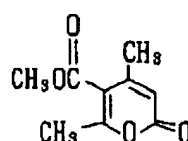
A-53



A-54



A-55



A-56



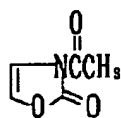
[0018]

[Chemical formula 8]

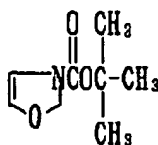
A-57



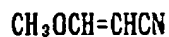
A-58



A-59



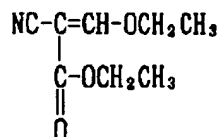
A-60



A-61

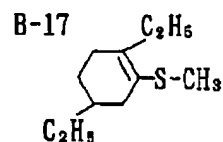
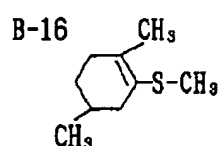
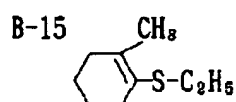
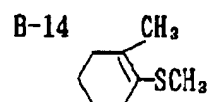
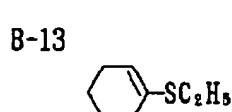
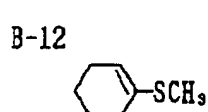
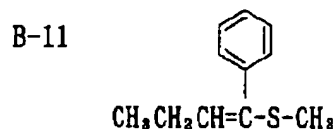
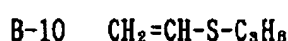
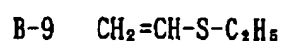
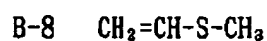
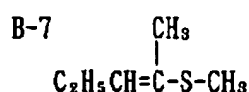
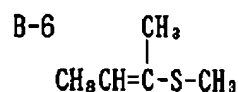
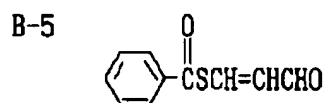
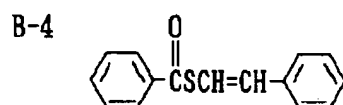
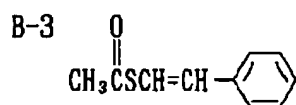
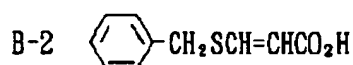
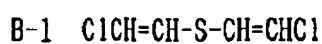


A-62



[0019]

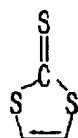
[Chemical formula 9]



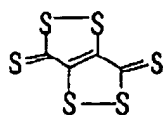
[0020]

[Chemical formula 10]

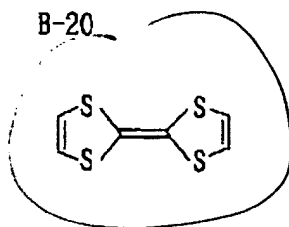
B-18



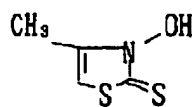
B-19



B-20



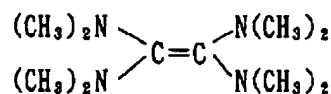
B-21



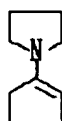
[0021]

[Chemical formula 11]

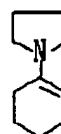
C-1



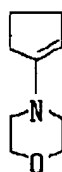
C-2



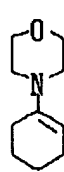
C-3



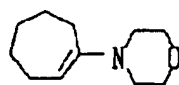
C-4



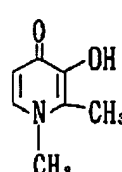
C-5



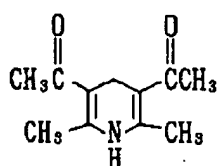
C-6



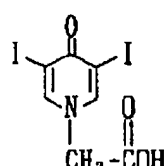
C-7



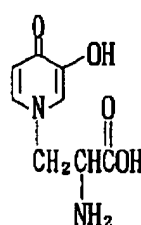
C-8



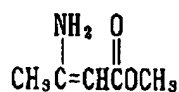
C-9



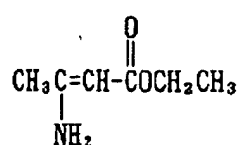
C-10



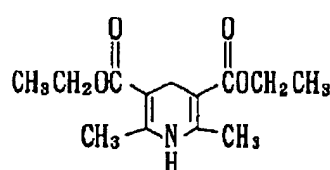
C-11



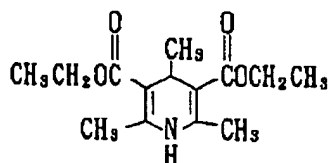
C-12



C-13



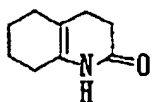
C-14



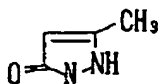
[0022]

[Chemical formula 12]

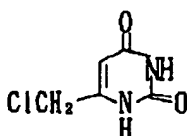
C-15



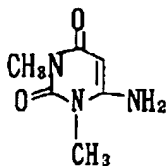
C-16



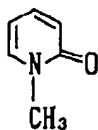
C-17



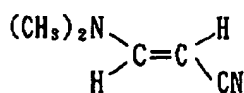
C-18



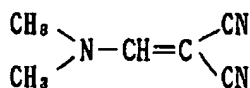
C-19



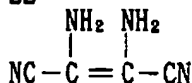
C-20



C-21



C-22



[0023] You may contain the compound of the general formula (1) of this invention in any in a cell. It is in electrode active material or an electrolyte preferably. When it contains in an electrode, as for the content of the compound of a general formula (1), 5 weight % is desirable from 0.01 weight % to the active material of an electrode, and its 2 weight % is still more desirable from 0.1 weight %. When it contains in an electrolyte, as for the content of the compound of a general formula (1), 1. is desirable from 0.0001 in 0.1mol /to an electrolyte solvent, and its 1. is still more desirable in 0.1mol /from 0.001. As content of the compound of a general formula (1) to the supporting electrolyte contained in an electrolyte, 10 weight % is desirable from 0.001 weight %, and 0.01 weight % - 5 weight % are still more desirable.

[0024] Generally an electrolyte consists of supporting electrolytes dissolved in a solvent and its solvent, and its lithium salt (an anion and lithium cation) is desirable. As a solvent of the electrolyte which can be used by this invention, propylene carbonate, Ethylene carbonate, butylene carbonate, dimethyl carbonate, Diethyl carbonate, methylethyl carbonate, gamma-butyrolactone, Methyl formate, methyl acetate, 1, 2-dimethoxyethane, tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, 1, 3-dioxolane, Formamide, dimethylformamide, dioxolane, dioxane, Acetonitrile, nitromethane, ethyl mono-glyme, trialkyl phosphate, Trimethoxy methane, a dioxolane derivative, a sulfolane, 3-methyl 2-oxazolidinone, Aprotic organic solvents, such as propylene carbonate derivative, tetrahydrofuran derivative, ethyl ether, 1, and 3-propane Salton, can be mentioned, and these kinds or two sorts or more are mixed and used. The solvent of a carbonate system is desirable and that in which cyclic carbonate and/or non-cyclic carbonate were included is desirable in inside. as cyclic carbonate -- ethylene carbonate and propylene carbonate -- \*\* -- it is desirable. Moreover, as for non-cyclic carbonate and the bottom, it is desirable to include diethyl carbonate, dimethyl carbonate, and methylethyl carbonate. As lithium salt which dissolves in these solvents that can be used by this invention For example, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, low-grade aliphatic-carboxylic-acid lithium, Li salts, such as LiAlCl<sub>4</sub>, LiCl, LiBr, LiI, chloro borane lithium, and 4 phenyl lithium borate, can be raised, and these kinds or two sorts or more can be mixed and used. What dissolved LiBF<sub>4</sub> and/, or LiPF<sub>6</sub> especially is desirable. Although the concentration in particular of a

supporting electrolyte is not limited, its 0.2-3mol per 1l. of electrolytes is desirable. As an electrolyte which can be used by this invention, ethylene carbonate, propylene carbonate, The electrolyte which contains  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$  and/, or  $\text{LiPF}_6$  in the electrolyte which mixed suitably 1, 2-dimethoxyethane, dimethyl carbonate, or diethyl carbonate is desirable. especially -- ethylene carbonate and diethyl carbonate -- and -- or the electrolyte which included  $\text{LiBF}_4$  and/or  $\text{LiPF}_6$  in the mixed solvent with dimethyl carbonate is desirable. although the amount in particular that adds these electrolytes in a cell is not limited -- positive active material, the amount of a negative electrode material, and the size of a cell -- \*\*\*\* for required amounts -- things are made.

[0025] Other material and manufacture methods for making the nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention are explained in full detail hereafter. Positive and the negative electrode used for the nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention can paint a positive electrode mixture or a negative electrode mixture on a current collection object, and can make it. An electric conduction agent, a binder, a dispersant, a filler, an ion electric conduction agent, a pressure enhancement agent, and various additives can be included in a positive electrode or a negative electrode mixture at each besides positive active material or a negative electrode material, respectively.

[0026] As for the negative electrode material used by this invention, it is desirable that it is mainly amorphous at the time of cell inclusion. It is the object which has the broadcloth dispersion belt which mainly has the peak from 20 degrees to 40 degrees with 2theta value with the X-ray diffraction method [ be / amorphous ] using  $\text{CuK}$  alpha rays said here, and you may have a crystalline diffraction line. Among the crystalline diffraction lines preferably looked at by 40 degrees or more 70 degrees or less with 2theta value, [ the strongest hardness ] it is 100 or less times that they are 500 or less times of the diffraction line strength of the peak of the broadcloth dispersion belt looked at by 20 degrees or more 40 degrees or less with 2theta value desirable still more preferably, and they are 5 or less times especially preferably -- most -- desirable -- It is not having a crystalline diffraction line.

[0027] As for the negative electrode material used by this invention, being expressed with a following general formula (2) is desirable.

$\text{M1M2pM4qM}_6\text{r}$  General formula (2)

Among a formula, as it being different from each other and being chosen out of Si, germanium, Sn, Pb, P, B, aluminum, and Sb, M1 and M2 are kinds as it is few, they are Si, germanium, Sn, P, B, and aluminum preferably, and are Si, Sn, P, B, and aluminum especially preferably. As being chosen out of Li, Na, K, Rb, Cs, and Mg, Ca, Sr and Ba, M4 is a kind as it is few, it is K, Cs, and Mg and Ca preferably, and is Cs and Mg especially preferably. As being chosen out of O, S, and Te, M6 is a kind as it is few, it is O and S preferably, and is O especially preferably. p and q are 0.001-10 respectively, are 0.01-5 preferably, and are 0.01-2 especially preferably. r is 1.00-50, is 1.00-26 preferably, and is 1.02-6 especially preferably. The valence in particular of M1 and M2 may not be limited, and may be an independent valence, or may be the mixture of each valence. Moreover, M2 and M4 can change the ratio of M1, M2, and M4 continuously in the range of a 0.001-10mol equivalent to M1, and the amount (in a general formula (1), it is the value of r) of M6 also changes continuously according to it.

[0028] Also in the compound mentioned above, in this invention, the case where M1 is Sn is desirable, and is expressed with a general formula (3).



### SnM3pM5qM 7r General formula (3)

Among a formula, as being chosen out of Si, germanium, Pb, P, B, and aluminum, M3 is a kind as it is few, it is Si, germanium, P, B, and aluminum preferably, and is Si, P, B, and aluminum especially preferably. As being chosen out of Li, Na, K, Rb, Cs, and Mg, Ca, Sr and Ba, M5 is a kind as it is few, it is Cs and Mg preferably, and is Mg especially preferably. As being chosen out of O and S, M7 is a kind as it is few, and it is O preferably. p and q are 0.001-10 respectively, are 0.01-5 preferably, are 0.01-1.5 still more preferably, and are 0.7-1.5 especially preferably. r is 1.00-50, is 1.00-26 preferably, and is 1.02-6 especially preferably.

[0029] Although the example of the negative electrode material of this invention is shown below, this invention is not limited to these.

SnAl 0.4B0.5P0.5K0.1O3.65 and SnAl0.4 B0.5 P0.5 Na 0.2O3.7, SnAl0.4 B0.3 P0.5 Rb 0.2O3.4, SnAl0.4 B0.5 P0.5 Cs0.1 O3.65 and SnAl 0.4B0.5P0.5 K0.1 germanium 0.05O3.85, SnAl0.4B0.5 P0.5 K0.1 Mg0.1 germanium 0.02O3.83, SnAl 0.4B0.4P0.4O3.2, and SnAl 0.3B0.5P0.2O2.7, SnAl 0.3B0.5P0.2O2.7 and SnAl0.4 B0.5 P0.3 Ba0.08Mg 0.08O3.26, SnAl0.4 B0.4 P0.4 Ba 0.08O3.28, and SnAl 0.4B0.5P0.5O3.6, SnAl0.4 B0.5 P0.5 Mg 0.1O3.7.

[0030] SnAl0.5 B0.4 P0.5 Mg0.1 F0.2 O3.65 and SnB 0.5P0.5 Li0.1 Mg 0.1F0.2O3.05, SnB0.5 P0.5 K0.1 Mg 0.1F0.2O3.05, SnB0.5 P0.5 K0.05Mg0.05F0.1 O3.03, and SnB 0.5P0.5 K0.05Mg 0.1F0.2O3.03 and SnAl0.4 B0.5 P0.5 Cs0.1 Mg0.1 F0.2 O3.65, SnB0.5P0.5 Cs0.05Mg0.05F0.1 O3.03, SnB0.5 P0.5 Mg 0.1F0.1O3.05, and SnB0.5 P0.5 Mg 0.1F0.2O3, SnB0.5 P0.5 Mg 0.1F0.06O3.07, SnB0.5 P0.5 Mg 0.1F0.14O3.03, SnPBa 0.08O3.58, SnPK 0.1O3.55, SnPK0.05Mg 0.05O3.58, and SnPCs0.1 O3.55, SnPBa0.08F0.08O3.54, SnPK0.1 Mg 0.1F0.2O3.55, SnPK0.05Mg0.05F0.1 O3.53, SnPCs0.1 Mg 0.1F0.2O3.55, SnPCs0.05Mg0.05F0.1 O3.53.

[0031] Sn1.1 aluminum 0.4B0.2P0.6 Ba0.08F0.08O3.54 and Sn1.1 aluminum0.4 B0.2P0.6 Li0.1 K0.1 Ba 0.1F0.1O3.65 and Sn1.1 aluminum0.4 B0.4 P0.4 Ba 0.08O3.34, Sn1.1 aluminum0.4 PCs 0.05O4.23, Sn1.1 aluminum0.4 PK 0.05O4.23, and Sn1.2 aluminum0.5 B0.3 P0.4 Cs 0.2O3.5, Sn1.2 aluminum 0.4B0.2P0.6 Ba 0.08O3.68 and Sn1.2 aluminum0.4 B0.2 P0.6 Ba0.08F0.08O3.64, Sn1.2 aluminum0.4 B0.2 P0.6 Mg0.04Ba 0.04O3.68, Sn1.2 aluminum0.4 B0.3 P0.5 Ba 0.08O3.58, and Sn1.3 aluminum0.3 B0.3 P0.4 Na 0.2O3.3, Sn1.3 aluminum0.2 B0.4 P0.4 Ca 0.2O3.4, Sn1.3 aluminum0.4 B0.4 P0.4 Ba 0.2O3.6, and Sn1.4 aluminum0.4 PK 0.2O4.6, Sn1.4 aluminum0.2 Ba0.1 PK 0.2O4.45 and Sn1.4 aluminum0.2 Ba0.2 PK 0.2O4.6, Sn1.4 aluminum0.4 Ba0.2 PK0.2 Ba 0.1F0.2O4.9, Sn1.4 aluminum0.4 PK 0.3O4.65 and Sn1.5 aluminum0.2 PK 0.2O4.4, Sn1.5 aluminum0.4 PK 0.1O4.65, Sn1.5 aluminum0.4 PCs 0.05O4.63, Sn1.5 aluminum0.4 PCs0.05Mg 0.1F0.2O4.63.

[0032] SnSi0.5 aluminum0.1 B0.2 P0.1 Ca 0.4O3.1, SnSi0.4 aluminum 0.2B0.4O2.7 and SnSi0.5 aluminum0.2 B0.1 P0.1 Mg 0.1O2.8, SnSi0.6 aluminum 0.2B0.2O2.8, SnSi0.5 aluminum 0.3B0.4P0.2 O3.55 and SnSi0.5aluminum 0.3B0.4 P0.5 O4.30 and SnSi0.6 aluminum0.1 B0.1 P0.3 O3.25, SnSi0.6 aluminum0.1 B0.1 P0.1 Ba 0.2O2.95, SnSi0.6 aluminum0.1 B0.1 P0.1 Ca 0.2O2.95, and SnSi0.6 aluminum0.4 B0.2 Mg 0.1O3.2, SnSi0.6 aluminum 0.1B0.3P0.1O3.05 and SnSi0.6 aluminum0.2 Mg 0.2O2.7, SnSi0.6 aluminum0.2 Ca 0.2O2.7, SnSi0.6 aluminum 0.2P0.2O3, SnSi 0.6B0.2P0.2O3, SnSi0.8 aluminum 0.2O2.9, SnSi0.8 aluminum 0.3B0.2P0.2O3.85, SnSi 0.8B0.2O2.9, SnSi0.8 Ba 0.2O2.8, SnSi0.8 Mg 0.2O2.8, SnSi0.8 Ca 0.2O2.8, and SnSi 0.8P0.2O3.1.

[0033] Sn0.9 Mn 0.3B0.4P0.4 Ca0.1 Rb 0.1O2.95 and Sn0.9 Fe0.3 B0.4 P0.4 Ca0.1 Rb 0.1O2.95 and

Sn<sub>0.8</sub> Pb<sub>0.2</sub> Ca 0.1P<sub>0.9</sub>O<sub>3.35</sub> and Sn<sub>0.3</sub> germanium<sub>0.7</sub> Ba 0.1P<sub>0.9</sub>O<sub>3.35</sub> and Sn<sub>0.9</sub> Mn<sub>0.1</sub> Mg 0.1P<sub>0.9</sub>O<sub>3.35</sub>, Sn<sub>0.2</sub> Mn<sub>0.8</sub> Mg 0.1P<sub>0.9</sub>O<sub>3.35</sub>, Sn<sub>0.7</sub> Pb<sub>0.3</sub> Ca 0.1P<sub>0.9</sub>O<sub>3.35</sub>, Sn<sub>0.2</sub> germanium<sub>0.8</sub> Ba 0.1P<sub>0.9</sub>O<sub>3.35</sub>.

[0034] The chemical formula of the compound obtained by above-mentioned having been calcinated is computable from the weight difference of the fine particles before and behind calcination as inductively-coupled-plasma (ICP) emission spectrochemical analysis and a simple method as a measuring method.

[0035] Before assembling a cell to the negative electrode material of this invention, a lithium ion can be intercalated within a cell after a cell assembly. 50-700mol% per negative electrode material of an insertion amount is good until it approximates it to the deposition potential of lithium, but although it is desirable, it is especially desirable, for example. [ 100-600mol% of ] Many the burst sizes are so desirable that there are to an insertion amount. The intercalation method of a light metal has electrochemical, chemical, and a desirable thermal method. The electrochemical method has the method of intercalating electrochemically the light metal contained in positive active material, and the desirable method of intercalating in a direct Electrochemistry Sub-Division target from a light metal or its alloy. A chemical process has mixing with a light metal, contact or an organic metal, for example, butyl lithium etc., and the method of making it react. The electrochemical method and a chemical process are desirable.

[0036] In this invention, by using the compound shown by a general formula (2) as shown above, and (3) mainly as a negative electrode material, and the charge-and-discharge cycle characteristic was more excellent, safety is high at high discharge potential and high capacity, and the nonaqueous electrolyte secondary battery excellent in the high current characteristic can be obtained. In this invention, the outstanding effect's especially being acquired is using the compound with which Sn's is contained and the valence of Sn exists with divalent as a negative electrode material. It can ask for the valence of Sn by chemistry titration operation. For example, it can analyze by the method of a description to 165 pages of Physics and Chemistry of Glasses Vol.8 No.4 (1967). Moreover, it is also possible to determine from the Knight shift by solid core magnetic resonance (NMR) measurement of Sn. For example, in broad measurement, Metal Sn (zerovalent Sn) is Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. To receiving and a peak appearing in a lower field extremely with near 7000 ppm, in SnO (= divalent), it appears near 100 ppm, and appears near -600 ppm in SnO<sub>2</sub> (= tetravalence). Thus, since a Knight shift is greatly dependent on the valence of Sn which is a central metal when it has the same ligand, the determination of a valence is attained in the peak position required in <sup>119</sup>Sn-NMR measurement. Various compounds can be included in the negative electrode material of this invention. for example, a transition metal (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, and nickel --) Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, a lanthanoids system metal, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, and a periodic table 17 group element (F, Cl) can be included. Moreover, the dopant of the various compounds (for example, compound of Sb, In, and Nb) which raise electronic conduction nature may also be included. 0-20mol% of the amount of the compound to add is desirable.

[0037] the synthetic process of the multiple oxide which uses as a subject the oxide shown by the general formula (2) in this invention, and (3) -- the calcinating method and a solution technique -- any method is employable. For example, it is M1 when the calcinating method is explained in detail. A compound and M2 A compound and M4 What is necessary is to mix a compound (for M1 and M2 to be different from each other, and for Si, germanium, Sn, Pb, P, B, aluminum, Sb, and M4 to be Mg, and Ca, Sr and Ba), and just to make

it calcinate. As a Sn compound, for example, SnO, SnO<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sn<sub>7</sub>O<sub>13</sub> and H<sub>2</sub>O, Sn<sub>8</sub>O<sub>15</sub>, the first tin of hydroxylation, oxy-hydroxylation dibasic tin, stannous acid, tin, the first tin of phosphoric acid, alt.stannic acid, metastannic acid, Para stannic acid, tin, fluoridation dibasic tin, stannous chloride, a stannic chloride, the first tin of a pyrophosphoric acid, phosphorus-ized tin, a stannous sulfide, a tin bisulfide, etc. can be mentioned. As a Si compound, high draw silane compounds, such as alkoxysilane compounds, such as organosilicon compounds, such as SiO<sub>2</sub>, SiO, tetramethylsilane, and tetraethyl silane, tetramethoxy silane, and tetra-ethoxy silane, and bird chloro high draw silane, can be mentioned. As a germanium compound, alkoxy germanium compounds, such as GeO<sub>2</sub>, GeO, germanium tetra-methoxide, and germanium tetra-ethoxide, etc. can be mentioned. As a Pb compound, PbO<sub>2</sub>, PbO, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, lead nitrate, lead carbonate, lead formate, lead acetate, lead tetraacetate, tartaric acid lead, lead JIETOKISHIDO, lead JI (isopropoxide), etc. can be mentioned. As a P compound, phosphorus pentaoxide, phosphorus oxychloride, phosphorus pentachloride, phosphorus trichloride, phosphorus tribromide, bird methyl phosphoric acid, triethyl phosphoric acid, bird propyl phosphoric acid, the first tin of a pyrophosphoric acid, phosphoric acid boron, etc. can be mentioned. As a B compound, for example, 32 boron oxide, boron trichloride, boron tribromide, boron carbide, a way acid, way acid bird methyl, way acid triethyl, tripropyl borate, way acid tributyl, phosphorus-ized boron, phosphoric acid boron, etc. can be mentioned. As an aluminum compound, for example, aluminium oxide (alpha-alumina, beta-alumina), Aluminium silicate, aluminium tree iso-propoxide, a tellurous acid aluminium, Aluminium chloride, the Howe-ized aluminium, aluminium phosphide, aluminium phosphate, a lactic acid aluminium, a way acid aluminium, aluminum sulfate, aluminium sulfate, the Howe-ized aluminium, etc. can be mentioned. Antimony trioxide, triphenyl antimony, etc. can be mentioned as a Sb compound.

[0038] As Mg, Ca, Sr, and a Ba compound, each oxidation salt, a hydroxylation salt, carbonate, phosphate, sulfate, nitrate, an aluminium compound, etc. can be mentioned.

[0039] As calcination conditions, it is 6 degrees C or more 2000 degrees C or less that it is the 4-degree-C [ or more ]/m heating rate of 2000 degrees C or less as a heating rate desirable still more preferably. It is especially preferably desirable that it is 2000 degrees C or less, and is [ 10 degrees-C or more ] 250 degrees C or more 1500 degrees C or less as a burning temperature. It is 350 degrees C or more 1500 degrees C or less still more preferably, and is 500 degrees C or more 1500 degrees C or less especially preferably. And it is desirable that it is 100 or less hours as firing time for 0.01 hours or more. It is 70 or less hours still more preferably for 0.5 hours or more, and is 20 or less hours especially preferably for 1 hour or more. And as temperature fall velocity, it is 4 degrees C or more 107 degrees C or less that it is [ 2 degrees-C / or more //m ] 107 degrees C or less desirable still more preferably, and it is 6 degrees C or more 107 degrees C or less especially preferably, and is 10 degrees C or more 107 degrees C or less especially preferably. The heating rate in this invention is the mean velocity of a rise in heat until it reaches "80% of a burning temperature (degree-C labeling)" from "50% of a burning temperature (degree-C labeling)". The temperature fall velocity in this invention is the mean velocity of a temperature drop until it reaches "50% of a burning temperature (degree-C labeling)" from "80% of a burning temperature (degree-C labeling)". You may cool all over a firing furnace and a temperature fall is taken out outside a firing furnace again, for example, may be supplied underwater and may be cooled. Moreover, the gun method, the Hammer-Anvil method, the slap method, the gas atomizing method, the plasma spray process, a centrifugal quenching

method, and melt given in 217 pages of ceramic processing (Gihodo Shuppan 1987) Rapid quenching, such as the drag method, can also be used. Moreover, you may cool using the single roller method given in 172 pages of new glass handbooks (Maruzen 1991), and the \*\* roller method. In the case of the material fused during calcination, you may take out a calcination object continuously, supplying a raw material during calcination. It is desirable to agitate \*\*\*\* in the case of the material fused during calcination.

[0040] Oxygen content is the atmosphere below 5 volume % preferably, and a calcination gas atmosphere is an inert gas atmosphere still more preferably. Nitrogen, argon, helium, krypton, xenon, etc. are mentioned as inert gas.

[0041] As for the mean grain size of the compound shown by the general formula (2) used by this invention, and (3), 0.1-60 micrometers is desirable, especially its 1.0-30 micrometers are desirable, and its 2.0-20 micrometers are still more desirable. In order to choose predetermined grain size, the grinder and classifier which were known well are used. For example, a mortar, a ball mill, a sand mill, a vibration ball mill, a satellite ball mill, a planet ball mill, a revolution air current type jet mill, a screen, etc. are used. Wet grinding which made organic solvents, such as water or methanol, live together at the time of grinding can also be performed if needed. It is desirable to perform a classification, in order to consider it as a desired grain size. There is no limitation in particular as the classification method, and a screen, a pneumatic elutriation machine, elutriation, etc. can be used if needed. Dry type and a wet type can use a classification.

[0042] Rather than used by this invention as a desirable lithium content transition metal oxide positive electrode material It is desirable to mix and compound so that the molar ratio of the sum total of a lithium compound/transition metal compound (at least one sort chosen from Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Mo, and W with a transition metal here) may be set to 0.3-2.2. As an especially desirable lithium content transition metal oxide positive electrode material used by this invention It is desirable to mix and compound so that the molar ratio of the sum total of a lithium compound/transition metal compound (at least one sort chosen from V, Cr, Mn, Fe, Co, and nickel with a transition metal here) may be set to 0.3-2.2. It is desirable that the especially desirable lithium content transition metal oxide positive electrode material used by this invention is  $\text{Li}_x\text{QO}_y$  (Q is mainly the transition metal with which a kind contains Co, Mn, nickel and V, and Fe at least here),  $x = 0.2-1.2$ , and  $y = 1.4-3$ . As Q, you may mix aluminum, Ga, In, germanium, Sn, Pb, Sb, Bi, Si, P, B, etc. in addition to a transition metal. 0-30mol% of a mixed amount is desirable to a transition metal.

[0043] As a still more desirable lithium content metal oxide positive electrode material used by this invention  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{CoaNi}_{1-a}\text{O}_2$ , and  $\text{Li}_x\text{CobV}_{1-b}\text{O}_z$ ,  $\text{Li}_x\text{CobFe}_{1-b}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{MncCo}_{2-c}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{MncNi}_{2-c}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{MncV}_{2-c}\text{O}_4$ , and  $\text{Li}_x\text{MncFe}_{2-c}\text{O}_4$  (here --  $x = 0.02-1.2$ ,  $a = 0.1$  to  $0.9$ ,  $b = 0.8$  to  $0.98$ , and  $c = 1.6-1.96$  --)  $z = 2.01-2.3$  is raised. As most desirable lithium content transition metal oxide positive electrode material used by this invention  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{CoaNi}_{1-a}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ , and  $\text{Li}_x\text{CobV}_{1-b}\text{O}_z$  (it is  $x = 0.02-1.2$ ,  $a = 0.1$  to  $0.9$ ,  $b = 0.9$  to  $0.98$ , and  $z = 2.01-2.3$  here) are raised. Here, the above-mentioned x value is a value before a charge-and-discharge start, and is fluctuated by charge and discharge.

[0044] It is [ anything ] good if it is the electronic conduction nature material which does not cause a chemical change in the constituted cell as a conductive carbon compound which can be used by this invention. As an example, natural graphite, such as flaky graphite, scaly graphite, and earthy graphite, a petroleum coke, High-temperature-firing objects, such as coal corks, cellulose, saccharides, and a

mesophase pitch, Graphite, such as artificial graphite, such as vapor growth graphite, acetylene black, Carbon black, such as furnace black, KETCHIEN black, channel black, lamp black, and thermal black, an asphalt pitch, coal tar, activated carbon, meso FUYUZU pitch, the poly acene, etc. can be raised. In these, graphite and carbon black are desirable. As electric conduction agents other than a carbon system, independent or these mixtures can be included for conductive metallic oxide, such as conductive whiskers, such as metal powders, such as conductive fiber, such as a metal fiber, copper, nickel, an aluminium, and silver, zinc oxide, and potassium titanate, and titanium oxide, etc. if needed.

[0045] As for the loadings to the binder layer of an electric conduction agent, it is desirable that it is 6 to 50 weight % to a negative electrode material or positive electrode material, and it is especially desirable that it is 6 to 30 weight %. in carbon or graphite, it is 6 to 20 weight % -- especially, it is desirable.

[0046] As a binder for holding the electrode mixture used by this invention, kinds or these mixtures can be used for the polymer which has polysaccharide, thermoplastics, and rubber elasticity. As a desirable binder, starch, carboxymethylcellulose, Cellulose, diacetyl cellulose, methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, Hydroxypropylcellulose, alginic acid Na, polyacrylic acid, Polyacrylic acid Na, polyvinyl phenol, polyvinyl methyl ether, Polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone, polyacrylamide, Water-soluble polymer, such as poly hydroxy (meta) acrylate and a styrene maleic acid copolymer, Polyvinyl chloride, poly tetra-FURURORO ethylene, polyvinylidene fluoride, A tetra-\*\*\*\*\*\_\*\*\*\*\* Frollo propylene copolymer, a vinylidene fluoride tetra-\*\*\*\*\*\_\*\*\*\*\* Frollo propylene copolymer, Polyethylene, polypropylene, an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), The acrylic ester (meta) copolymer, acrylic acid (meta) ester acrylonitrile copolymer containing acrylic ester (meta), such as sulfonation EPDM, polyvinyl acetal resin, a methylmetaacrylate, and 2-ethylhexyl acrylate, The polyvinyl ester copolymer containing vinyl ester, such as vinyl acetate, A styrene butadiene copolymer, an acrylonitrile butadiene copolymer, Polybutadiene, neoprene rubber, fluororubber, polyethylene oxide, An emulsion (latex) or suspension, such as polyester polyurethane resin, polyether polyurethane resin, polycarbonate polyurethane resin, polyester resin, a phenol resin, and an epoxy resin, can be mentioned. Latex of a polyacrylic acid system, carboxymethylcellulose, polytetrafluoroethylene, and polyvinylidene fluoride are especially desirable. As for these grain size, 0.05 micrometer - 5 micrometers are desirable. these binders are independent -- or it can mix and use. If too large [ when there is little loadings of the binder, the holding power and the force of coagulation of an electrode mixture are weak and cycle nature is bad again, and ], an electrode volume will increase, electrode unit volume or the capacity per unit weight will decrease, conductivity falls further and capacity decreases. Although the loadings in particular of a binder is not limited, its 1 to 30 weight % is especially desirable, and its 2 to 10 weight % is desirable.

[0047] It is desirable to perform adjustment of the negative electrode mixture of this invention or a positive electrode mixture paste by a basin system. Adjustment of a mixture paste mixes an active material and an electric conduction agent first, it adds a binder (the suspension of resin powder, or emulsion (latex)-like thing), and water, and kneading mixing is carried out. Then, it can carry out by churning mixers, such as a mixer, a homogenizer, a dissolver, a planetary mixer, a paint shaker, and a sand mill, and a distributed machine distributing. On a current collection object, the adjusted mixture paste of positive active material or negative electrode active material is applied, (coat) dried and compressed, and is mainly used. Although spreading can be performed by various methods, the reverse roll method, the Dailekh trawl method, the

braid method, the knife method, the extrusion method, the curtain method, the photogravure method, the bar method, a dip method, and the squeeze method can be mentioned, for example. The braid method, the knife method, and the extrusion method are desirable. As for spreading, it is desirable to carry out the velocity for 0.1-100m/. Under the present circumstances, according to the liquid nature of a mixture paste, and drying property, the surface appearance of a good application layer can be acquired by selecting the above-mentioned spreading method. Although the thickness, length, and width of the application layer are decided with the size of a cell, the thickness of an application layer is in the state compressed after desiccation, and especially its 1-2000 micrometers are desirable.

[0048] the method generally adopted can be used as a pellet, or the desiccation for moisture removal of a sheet or the dehydration method, and independent in a hot blast, a vacuum, an infrared radiation, far-infrared rays, electron rays, and a damp wind -- or it can combine and use. The range of temperature of 80-350 degrees C is desirable, and it is especially desirable. [ of the range which is 100-250 degrees C ] 2000 ppm or less of a moisture content are desirable by the whole cell, and it is desirable to make it 500 ppm or less in a positive electrode mixture, a negative electrode mixture, or an electrolyte, respectively in respect of charge-and-discharge cycle nature.

[0049] Although the compression of a sheet-like electrode mixture can use the press method generally adopted, the metal pattern pressing method and its calender pressing method are especially desirable. Especially press pressure is 10kg/cm<sup>2</sup> - 3 t/cm<sup>2</sup>, although not limited. It is desirable. As for the pressing speed of the calender pressing method, the amount of 0.1-50m/is desirable. Room temperature -200 degree C of press temperature is desirable.

[0050] , the base material, i.e., the current collection object, of a positive electrode and a negative electrode which can be used by this invention As the quality of the material, in a positive electrode, it is an aluminium, stainless steel, nickel, titanium, or these alloys, and is copper, stainless steel, nickel, titanium, or these alloys in a negative electrode, and they are a foil, an expanded metal, a punching metal, and a wire gauze as a form. In a positive electrode, copper foil is desirable to aluminum foil and a negative electrode in particular.

[0051] That the separator which can be used by this invention has large ion transmittance, to have predetermined mechanical strength, and what is necessary is just an insulating thin film as the quality of the material Olefin system polymer, fluorine system polymer, cellulose type polymer, polyimide, nylon, glass fiber, and an alumina fiber are used, and a nonwoven fabric, textile fabrics, and a microporous film are used as a form. In particular, as the quality of the material, the mixture of polypropylene, polyethylene, and polypropylene and polyethylene, the mixture of polypropylene and Teflon, and the mixture of polyethylene and Teflon are desirable, and what is a microporous film as a form is desirable. The 5-50-micrometer-thick microporous film whose aperture is 0.01-1 micrometer is desirable in particular.

[0052] The form of a cell is applicable to both a button, coin a sheet a cylinder an angle, etc. A cell intercalates in a battery can the electrode wound with a pellet, the shape of a sheet, or a separator, connects an electrode with a can electrically, and pours in, obturates and forms an electrolyte. At this time, a safety valve can be used as an obturation plate. Furthermore, in order to guarantee the safety of a cell, it is desirable to use a PTC element.

[0053] The steel plate with which the closed-end cell sheathing can which can be used by this invention

gave the nickel plate as the quality of the material, a stainless steel plate (SUS304, SUS 304L, and SUS 304N --) It is SUS316, SUS 316L, SUS430, SUS444 grade, the stainless steel plate (same as the above) that gave the nickel plate, an aluminium or its alloy, nickel, titanium, and copper, and is perfect circle form tubed one, elliptical tubed one, square tubed, and rectangle tubed as form. Especially when an exterior can serves as a negative electrode terminal, a stainless steel plate and the steel plate which gave the nickel plate are desirable, and when an exterior can serves as a positive electrode terminal, a stainless steel plate, an aluminium, or its alloy is desirable.

[0054] The mixture electrode of the shape of this sheet is rolled or folded, is intercalated in a can, connects a sheet with a can electrically, pours in an electrolyte, and forms a battery can using an obturation plate. At this time, a safety valve can be used as an obturation plate. You may be equipped with the various safety elements known from the former besides a safety valve. For example, a fuse, bimetal, a PTC element, etc. are used as an over-current prevention element. Moreover, the method, the gasket crack method, or the obturation plate crack method of making a cut in a battery can other than a safety valve can be used as a measure against the internal pressure rise of a battery can. Moreover, you may make the circuit which included the overcharge and the measure against overdischarge in the charge machine provide.

[0055] Although an electrolyte may pour in the whole quantity at once, it is desirable to carry out by dividing into two or more steps. When dividing and pouring into two or more steps, the presentation (after pouring in the solution which dissolved lithium salt in the nonaqueous solvent or the nonaqueous solvent, the solution which dissolved lithium salt in the nonaqueous solvent or nonaqueous solvent whose viscosity is higher than said solvent is poured in) which is different also by the same presentation is sufficient as each liquid. Moreover, a battery can may be decompressed for shortening of the pouring time of an electrolyte etc. (preferably 500 - 1 torr, more preferably 400 - 10 torr), or you may perform applying centrifugal force and a supersonic wave to a battery can.

[0056] A metal and an alloy with electrical conductivity can be used for a can or a lead plate. For example, metals or those alloys, such as iron, nickel, titanium, chromium, molybdenum, copper, and an aluminium, are used. A well-known method (electric welding of an example, a direct current, or exchange, laser welding, ultrasonic welding) can be used for the welding process of a cap, a can, a sheet, and a lead plate. The compound and mixture which are known from the former, such as asphalt, can be used for the sealing compound for obturation.

[0057] As the quality of the material, they are olefin system polymer, fluorine system polymer, cellulose type polymer, polyimide, and polyamide, from organic solvent-proof nature and low-water-flow part permeability, the gasket which can be used by this invention has desirable olefin system polymer, and especially its polymer of a propylene subject is desirable. Furthermore, it is desirable that it is the block copolymerization polymer of propylene and ethylene.

[0058] The cell of this invention is covered with exterior cases if needed. As exterior cases, there are a heat-shrinkable tubing, adhesive tape, a metallic film, paper, cloth, a coating material, a plastic case, etc. Moreover, the portion of the exterior discolored with heat in part at least is prepared, and you may make it a heat history in use known. The cell of this invention constructs two or more in series and/or in parallel if needed, and is stored by the cell pack. You may establish a safety circuit (circuit with the function which intercepts electric current if it acts as a monitor of the voltage of each cell and/or the whole group cell,

temperature, the electric current, etc. and is required) besides safety elements, such as a right temperature coefficient resistance element, a thermal fuse, a fuse, and/or an electric current interception element, in a cell pack. Moreover, the positive electrode of each cell and a negative electrode terminal, the whole group cell and the temperature detection terminal of each cell, the current detection terminal of the whole group cell, etc. can also be prepared in a cell pack as an external terminal in addition to the positive electrode of the whole group cell, and a negative electrode terminal. Moreover, you may build voltage conversion circuits (DC-DC converter etc.) in a cell pack. Moreover, you may fix by welding a lead plate, and you may fix connection of each cell so that it can detach and attach easily with a socket etc. Furthermore, you may prepare display capabilities, such as cell remaining capacity, existence of charge, and the number of times of use, in a cell pack.

[0059] The cell of this invention is used for various instruments. Especially A video movie, a portable videocassette recorder with a built-in monitor, a movie camera with a built-in monitor, It is desirable to be used for a compact camera, a single-lens reflex camera, a disposable camera, a notebook computer, a note type word processor, an electronic notebook, a cellular phone, a cordless telephone, a mustached camber, a power tool, an electric mixer, a car, etc.

[0060]

[Working example] Although an example is raised to below and this invention is explained in more detail, unless the main point of invention is exceeded, this invention is not limited to an example.

[0061] Example-1 [example of creation of positive electrode mixture paste] positive active material;  $\text{LiCoO}_2$  ([ what / what was mixed by lithium carbonate, 4 oxidation 3 Cobalt, and the molar ratio of 3:2 is put into an alumina crucible, and ]) What calcinated at 900 degrees C for 8 hours, and was further cracked at them at the velocity of 2 degrees C/m at the temperature of rise-in-temperature *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. after carrying out the rise in temperature to 750 degrees C and carrying out temporary quenching to them at 2 degrees C/m for 4 hours, among the air and. The electric conductivity of the dispersion liquid when distributing centriole child size 5micrometer and 50g of washing articles in 100ml of water 0.6 mS/m, The specific surface area according [ pH ] to 10.1 and a nitrogen adsorption process 0.42m<sup>2</sup>/g / 200g and acetylene black 10g Continuously the water dispersion object (50 weight % of solid content concentration) of the copolymer of 2-ethylhexyl acrylate, acrylic acid, and acrylonitrile as a binder with a homogenizer 8g, [ mix and ] 60g was added, kneading mixing of the carboxymethylcellulose aqueous solution of 2 weight % of concentration was carried out, further, 50g was added, churning mixing of the water was carried out with the homogenizer, and the positive electrode mixture paste was created.

[The example of creation of a negative electrode mixture paste] Negative electrode active material;  $\text{SnGe}_{0.1}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.58}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.35}$  ([ 6.7g of tin protoxides ]) 10.3g of pyrophosphoric acid tin, 1.7g of boron oxide, 0.7g of potassium carbonate, Dry blending of 0.4g of magnesium oxide and the diacid-ized germanium 1.0g is carried out. Put into the crucible made from alumina and a rise in temperature is carried out to 1000 degrees C by a part for bottom 15-degree-C/of argon atmosphere. After calcinating at 1100 degrees C for 12 hours, what lowered even to the room temperature by a part for 10-degree-C/, and was taken out from the firing furnace is collected. It is the object which has the broadcloth peak which has the peak near 28 degree with 2theta value in the X-ray diffraction method using what was ground with the jet mill, the mean particle diameter of 4.5 micrometers, and CuK alpha rays. The crystalline diffraction line was not looked at by 40



degrees or more 70 degrees or less with 2theta value. 200g, 30g of the thing and water which mixed with electric conduction agent (artificial graphite) 30g and a homogenizer, added 50g of carboxymethylcellulose aqueous solutions of 2 weight % of concentration and 10g of polyvinylidene fluorides as binders further, and were mixed were added, kneading mixing was carried out further, and the negative electrode mixture paste was created.

[Creation of a positive electrode and a negative electrode electrode sheet] The positive electrode mixture paste created above by braid coater [ both sides of a 30-micrometer-thick aluminum foil current collection object ] After having applied so that the coverage of 400g/m<sup>2</sup> and the thickness of the sheet after compression might be set to 280 micrometers, and drying, compression molding was carried out with the roller press machine, it judged in the predetermined size, and the band-like positive electrode sheet was created. Furthermore, dehydration desiccation was enough carried out with the far infrared heater all over the dry box (dew point; dry air of -50-degree-C or less \*\*), and the positive electrode sheet was created. Similarly, the negative electrode mixture paste was applied to the 20-micrometer copper foil current collection object, and the coverage of 70g/m<sup>2</sup> and the thickness of the sheet after compression created the negative electrode sheet which is 90 micrometers by the same method as the above-mentioned positive electrode sheet creation.

[Example of electrolyte adjustment] By argon atmosphere, 65.3g diethyl carbonate was put into the polypropylene container of a 200 cc thin mouth, and a little 22.2g ethylene carbonate was dissolved every, taking care that solution temperature does not exceed 30 degrees C to this. Next, it dissolved in the above-mentioned polypropylene container every in small quantities in order, respectively, being careful of 0.4g LiBF<sub>4</sub> and 12.1g LiPF<sub>6</sub> for solution temperature not to exceed 30 degrees C. The obtained electrolyte was a water-white liquid by specific gravity 1.135. Moisture was 18 ppm (it measures with product made from Kyoto electron trade name MKC-210 type Carl Phi Shah water measurement equipment), and free acid content was 24 ppm (bromthymol blue is used as an indicator, neutralization titration is carried out using a 0.1 regulation NaOH aqueous solution, and it measures). Furthermore, the compound given in this electrolyte in Table 1-5 was dissolved, respectively so that it might become prescribed concentration, and the electrolyte was adjusted.

[Example of creation of a cylinder cell] It laminated in order of the positive electrode sheet, the separator made from a microporous polypropylene film, the negative electrode sheet, and the separator, and this was wound spirally. It stored to the iron closed-end cylindrical battery can which gave the nickel plate which serves this winding body as a negative electrode terminal. The electrolyte which furthermore added the additive of the description to Table 1 as an electrolyte was poured in into the battery can. the battery lid which has a positive electrode terminal -- a gasket -- minding -- the cylindrical cell was created in total.

[0062] Thus, the sample cell 101-114 was created.

[0063] [Comparative example 1] By the same method as an example 1, the cylindrical cell was created using the electrolyte which is not adding the additive.

[Comparative example 2-4] It changed into oxide system negative electrode active material, the negative electrode sheet was created by the same method as creation of said negative electrode sheet using the carbon system active material (graphite powder), and the cylindrical cell was created, using the electrolyte of Table 1 respectively.

[Comparative example 5-6] The cylindrical cell was created using the electrolyte which changed the amount of additives substantially and applied it by the same method as an example 1.

[0064] About the cell created by the above-mentioned method, charge and discharge were carried out on condition of current density 5 mA/cm<sup>2</sup>, the charge final voltage 4.1V, and the discharge final voltage 2.8V, and discharge capacity and a core life were searched for. The ratio and cycle nature (300th capacity to the 1st charge and discharge comparatively) of capacity (Wh) of each cell are shown in Table 1.

[0065]

Table 1 an experiment result -- the one sample Additive Addition concentration (a mole/liter) Initial capacity Cycle nature (%)

Sample	Additive	Concentration (mole/liter)	Initial capacity (Wh)	Cycle nature (%)
101	A-8	0.01	0.99	83
102	A-15	0.001	1.00	82
103	A-15	0.01	0.98	83
104	A-15	0.05	0.97	82
105	A-29	0.01	0.98	83
106	A-29	0.001	1.0	83
107	A-29	0.01	0.98	82
108	A-30	0.01	0.97	81
109	A-31	0.01	0.99	82
110	A-32	0.01	0.98	81
111	A-45	0.01	0.97	83
112	B-10	0.01	0.98	82
113	B-18	0.01	0.98	84
114	B-20	0.01	0.97	83
115	C-2	0.01	0.98	82
113	C-6	0.01	0.98	84
114	C-19	0.01	0.97	83

comparative examples 1 Nothing 0 1.0 70 comparative examples 2 Nothing 0 0.80 76 comparative examples 3 A-15 0.01 0.82 82 Comparative Examples 4 A-29 0.01 0.82 82 Comparative Examples 5 A-29 0.0001 1.0 71 Comparative Examples 6 A-29 = 1.0 0.78 69

[0066] Except having changed addition of example-2 additive into positive active material from the electrolyte, example-1 was repeated and the same result was obtained.

[0067] Except to have stuck the 120mg [ per 1g of negative electrode materials ] lithium metallic foil in the shape of a strip of paper on the example-3 negative-electrode mixture, and to have made it contact electrically and the coverage of the positive electrode mixture having been 240g/m<sup>2</sup> on one side, example-1 and 2 were repeated and the same result was obtained.

[0068] The cell which uses the oxide system negative electrode active material of this invention has large capacity to the cell which uses carbon system negative electrode active material, cycle nature of the cell which contains the compound of this invention further is improving, and an improvement rate is larger than what used carbon system negative electrode active material.

[0069]

[Effect of the Invention] By using the compound of this invention, it has outstanding charge-and-discharge characteristics, and a nonaqueous electrolyte secondary battery with still less deterioration of the discharge capacity by charge-and-discharge repetition can be obtained.

#### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 shows the sectional view of the cylinder type cell used for the example.

[Explanation of agreement]

1 Gasket made from Polypropylene

2 Negative Electrode Can Which Serves as Negative Electrode Terminal (Battery Can)

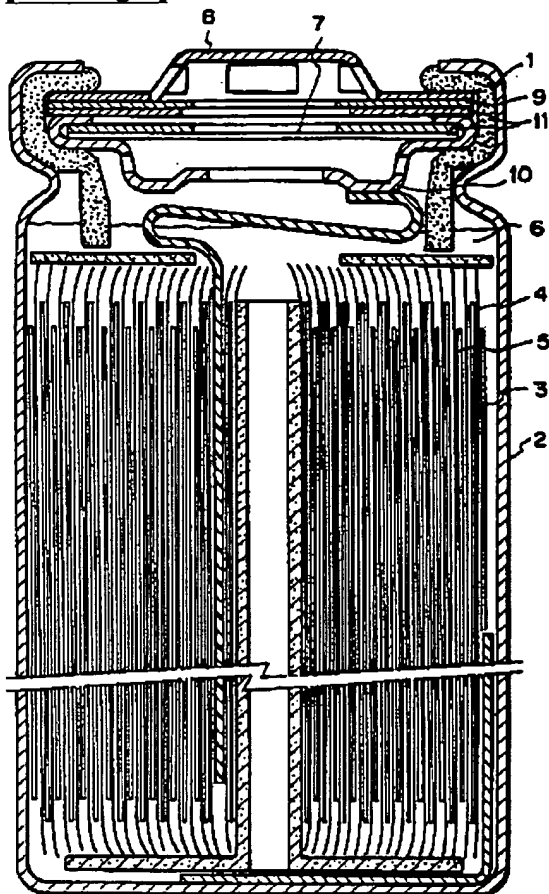
3 Separator

4 Negative Electrode Sheet

5 Positive Electrode Sheet

- 6 Nonaqueous Electrolyte
  - 7 Explosion Proof Valve Object
  - 8 Positive Electrode Cap Which Serves as Positive Electrode Terminal
  - 9 PTC Element
  - 10 Internal Free-Wheel-Plate Object
  - 11 Ring
- 

[Drawing 1]



[Translation done.]